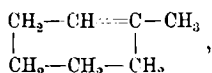


## Heptanaphtylen, sein Chlorhydrin und Chlorketon.

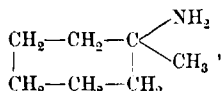
## Die Structur der Heptanaphtylene;

von *W. Markownikoff*(unter Mithilfe des Herrn Stud. *G. Stadnikoff*).

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass ausser dem  $\alpha\beta$ -Heptanaphtylen von der Zusammensetzung:



welches von *W. Markownikoff* und *W. Tscherdinzeff* aus dem tertiären  $\alpha$ -Amidoheptanaphten,



dargestellt war, alle anderen jetzt bekannten Heptanaphtylene Gemische zweier, einige sogar vielleicht dreier Isomerer sind, gingen wir bei diesen Untersuchungen von dem Naphtylen aus, welches aus dem Xantogenäther des  $\beta$ -Methylcyklohexanols erhalten worden ist<sup>1)</sup>.

Die bei wiederholten Darstellungen beobachtete Beständigkeit des Siedepunktes und des Drehungswinkels dieses Kohlenwasserstoffs konnte als genügende Garantie seiner Einheitlichkeit gelten, da die anderen Kohlenwasserstoffe, die aus den Jodiden und Bromiden des  $\beta$ -Alkohols oder aus dem Alkohol selbst durch Dehydratation dargestellt werden, bei jeder neuen Darstellung andere Eigenschaften zeigen.

Eine grössere Garantie hinsichtlich seiner Individualität weist das Maquenne'sche<sup>2)</sup> Heptanaphtylen auf, welches aus dem krystallinischen Nitrosylchlorid dargestellt worden ist; wir hatten es jedoch nicht zur Hand.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **34**, 720. In der ersten Arbeit war das  $\gamma,\delta$ -Heptanaphtylen irrthümlich als inactiv bezeichnet.

<sup>2)</sup> Compt. rend. **94**, 677.

Der Eine von uns hatte schon über die Darstellung der erwähnten Verbindungen kurz berichtet<sup>3)</sup>. Die vorliegende Abhandlung enthält die Details der Arbeit, sowie auch die Beschreibung des Xantogenäthers, aus welchem unser Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

Anfänglich wurde dieser Aether, sowie auch der entsprechende Kohlenwasserstoff im bakteriologischen Laboratorium von Herrn Student Petschkowsky unter unmittelbarer Leitung des Herrn Z. A. Tschugaieff dargestellt. Diese Reaction, sowie auch die Darstellung der reinen Producte, wurde später auf Grund einer näheren Kenntniss der Eigenschaften des Xantogenäthers ausgearbeitet und in den Details verändert.

450 g trocknes Xylol, 30 g  $\beta$ -Methylcyklohexanol und 9 g metallisches Natrium wurden in einen Kolben von etwa zwei Liter Inhalt gebracht. Dieses Gemisch wurde auf einem Sandbade 10—12 Stunden lang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das nicht in Reaction getretene Natrium herausgenommen und gewogen. Bei allen unseren Versuchen waren bei der Bildung des Alkoholats 5,6—5,7 g Natrium in Reaction getreten, was 93 pC. der Theorie entspricht. Nach der Entfernung des Natriums wurde unter Umschütteln und Wasserkühlung erst 60 g reiner Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen, dann 40 g Methyljodid zugesetzt; das Gemisch wurde am Rückflusskühler im Salzbad gekocht, bis der gelbe Niederschlag des Xantogenäthers in weisses Jodnatrium übergegangen war und eine Probe mit Wasser verdünnt, keine alkalische Reaction mehr zeigte. Dazu ist ein andauerndes Erhitzen erforderlich. Wir begnügen

---

<sup>3)</sup> Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **34**, 120 und 139. Das in dieser Notiz beschriebene Chlorhydrin wurde aus dem Naphtylen, das auf eine andere Weise erhalten worden war, dargestellt. Es bestand jedoch hauptsächlich aus demselben Naphtylen, welches auch in vorliegendem Falle angewendet wurde. Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs war  $103^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = +73^{\circ}23'$ . Das aus demselben erhaltene Chlorhydrin, Oxyd und Glycolen zeigten dieselben Eigenschaften, wie die hier beschriebenen.

uns gewöhnlich mit 20stündigem Erhitzen, manchmal sogar mit weniger. Das Salz wurde nun mit Wasser aufgelöst und die Xylollösung nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalz unter 40 mm Druck abdestillirt. Früher hatten wir das Xylol mit Wasserdämpfen abdestillirt, wir haben jedoch beobachtet, dass dabei immer ein Theil des Xantogenäthers zersetzt wird. Gewöhnlich wurden zwei bis drei Portionen zusammen verarbeitet; man liess die Xylollösung in einen Destillirkolben eintropfen, der in Wasser von 80° stand. Das Xylol ging mit einem Claisen'schen Dephlegmator fast ganz bei 60° über. Der Rest wurde unter 18 mm Druck fractionirt. Aus rohem Xantogenäther wurden circa 80 pC. vom Siedep. 149—151° erhalten.

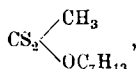
Die Analyse zeigte, dass der Xantogenäther fast rein war.

0,2014 g gaben 1,3841 CO<sub>2</sub> und 0,1448 H<sub>2</sub>O.

0,1521 g „ 0,3514 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet	Gefunden
C	52,87	52,01
H	7,91	8,22
S	31,38	31,72

*Der Xantogenäther,*



ist eine dicke, etwas gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, schwerer als Wasser. Er siedet bei 149—151° unter 18 mm Druck, wobei er sich theilweise zersetzt. Manchmal ist diese Zersetzung aus unbekannten Gründen eine sehr bedeutende. Deshalb ist es uns blos ein Mal gelungen, befriedigende Zahlen für die Analyse des zwei Mal destillirten Productes zu erhalten. Dasselbe hatte folgende physikalische Constanten:

Spec. Gew.  $d_{20}^{20} = 1,0425$  (Pyknometer) und  $d_{15}^{15}$  (Westphal's Waage)  
= 1,084.

Drehungsvermögen für 10 cm:  $\alpha = -31^\circ 30'$ ;  $[\alpha]_D = -29^\circ 5'$ .

Wegen der Leichtzersetzlichkeit des Aethers wurde er gewöhnlich zur Darstellung des Heptanaphtylens nicht destillirt.

Gewöhnlich wurde die Destillation des Xylols bei 40 mm Druck auf einem nicht höher als 80° erwärmten Wasserbade vorgenommen. Der Rückstand wurde in einen kleineren Kolben gebracht und die Destillation im siedenden Wasserbade fortgesetzt, bis kein Xylol mehr überging. Dann tritt ein Moment ein, wo die Temperatur rasch fällt; dies dient als Zeichen der beginnenden Zersetzung des Xantogenäthers, bei der der Pumpe der übelriechende Geruch des Mercaptans entsteigt. Der Rest wurde in Kohlenwasserstoff übergeführt.

Die Zersetzung des Aethers in Kohlenoxysulfid, Methylmercaptan und Kohlenwasserstoff beginnt, wenn auch schwach, sobald die Flüssigkeit die Temperatur von 100° erreicht. Die Erwärmung muss vorsichtig geleitet werden, sonst geht mit den Dämpfen auch der Aether über und das Destillat erhält eine gelbliche Färbung. Ein Rundkolben wurde mittelst eines grossen Dephlegmators mit einem langen Kühler verbunden. Aus der fest mit dem Kühler verbundenen und gut abgekühlten Vorlage wurden die übelriechenden Gase und Dämpfe direct in den Abzug abgeführt. Die Erwärmung des Kolben muss so vollzogen werden, dass das Thermometer in dem Dephlegmator nicht mehr als 82° zeigt. Am Ende erhitzt man stärker, bis schwere weisse Dämpfe erscheinen. Im Kolben bleibt eine geringe Menge einer dicken, braunen Flüssigkeit zurück.

Aus dem Destillat wurde mittelst eines grossen Dephlegmators vorsichtig das Mercaptan bis 35° abdestillirt, der Rest mit Quecksilberchlorid bis zum Verschwinden des Mercaptangeruchs geschüttelt und dann mit Wasserdampf destillirt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde nach dem Trocknen durch Chlorcalcium mit metallischem Natrium bis zum Verschwinden des unangenehmen Geruchs gekocht und direct über Natrium fractionirt. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff ist bei günstig geführter Reaction 70 pC. des rohen Xantogenäthers.

Das auf diese Weise erhaltene Heptanaphtylen oder Methylcyklohexen,  $C_7H_{12}$ , siedet bei 101,9° nach dem Normalthermometer ( $B = 753$  mm).

Das spezifische Gewicht wurde mit dem Pyknometer bestimmt:

Wassergewicht bei	0°	= 0,6706 g
„	20°	= 0,6691 g
„	15°	= 0,5700 g
Kohlenwasserstoffgewicht	0°	= 0,5504 g
„	20°	= 0,5455 g
„	15°	= 0,5392 g

Hieraus:  $d_0^0 = 0,8207$ ;  $d_{20}^{20} = 0,8003$ ;  $d_{15}^{15} = 0,8047$ ;  $d_0^{20} = 0,7986$ .

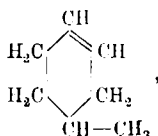
Westphal's Waage ergab das spec. Gew.  $d_{15}^{15} = 0,804$ .

Drehungsvermögen für 10 ccm:  $\alpha = +78^\circ 2'$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +110^\circ$ .

In der vorläufigen Mittheilung bezog sich  $[\alpha]_D = +108^\circ 54'$  auf eine nicht ganz reine Substanz.

Die Eigenschaften dieses Naphtylens sind denen seiner Homologen und Isomeren ähnlich. Die Flüssigkeit absorbiert leicht Sauerstoff und erinnert dem Geruche nach an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

Diesem Kohlenwasserstoff geben wir die Formel



auf Grund dessen, dass er bei der Oxydation die  $\beta$ -Methyladipinsäure liefert, wie weiter mitgeteilt werden wird.

Zur Darstellung des Chlorhydrins wurde dieses Heptanaphtylen mit einer zweiprocentigen Lösung von unterchloriger Säure bearbeitet.

Die unterchlorige Säure wurde auf folgende Weise dargestellt: In  $1\frac{1}{2}$  Liter Wasser, in welchem 160 g durch die Saugpumpe abfiltrirten, feuchten Quecksilberoxyds aufgeschlämmt waren, wurde unter öfterem Umschütteln und Abkühlen mit Eiswasser ein ziemlich rascher Chlorstrom geleitet. Von Zeit zu Zeit wurde der Kolben gewogen, um die Quantität des absorbierten Chlors zu bestimmen. Folgende Erwägungen liegen der

Operation zu Grunde: Beim Durchleiten des Chlors reagirt ein Theil desselben mit dem Quecksilberoxyd, ein anderer Theil löst sich im Wasser. Je rascher der Chlorstrom ist, desto mehr löst sich im Wasser. Leitet man Chlor so lange durch, bis das Quecksilberoxyd völlig gelöst ist, wie es Eltekoff empfiehlt, so hat man einen bedeutenden Ueberschuss an Chlor, den man entfernen muss, da seine Anwesenheit höchst störend ist. Deshalb wurde das Durchleiten von Chlor unterbrochen, sobald die Gewichtszunahme 60 g betrug, was der theoretischen Menge von Chlor, auf 120 g des hypothetischen Quecksilberoxydhydrats berechnet, entspricht. Der Kolben wurde an einem kalten Orte bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wonach das ganze Quecksilberoxyd in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde in eine Retorte gebracht und die überdestillirte Säure in einer abgekühlten Vorlage über Quecksilberoxyd aufgefangen, bis etwa 800 ccm übergegangen waren. Die Titration der unterchlorigen Säure wurde nach der Methode von E. und B. Klimenko<sup>4)</sup> ausgeführt mit unbedeutenden, durch ungünstige Resultate der ersten Titrationsversuche veranlassten Abänderungen.

Die durch Titration festgestellte 2,5 procentige Lösung der unterchlorigen Säure wurde zur Addition zum Heptanaphtylen verwendet. In eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel wurden 37,5 g Naphtylen vom Siedep. 101,9° gebracht. Unter fortwährendem Schütteln und Abkühlen mit Eiswasser wurden 800 ccm der Lösung von unterchloriger Säure nach und nach zugeworfen, so dass zum Zugießen der ganzen Quantität drei Stunden nöthig waren. Während der Zugabe der unterchlorigen Säure fiel das gebildete Chlorhydrin in schweren ölartigen Tropfen auf den Boden der Flasche. Nach Zugabe der gesammten unterchlorigen Säure verschwand die Kohlenwasserstoffschicht. Da am Ende der Reaction kein Geruch nach unterchloriger Säure zu bemerken war, wurden nur einige

<sup>4)</sup> Journ. d. russ. physik. chem. Ges. **27**, 249.

Tropfen schwacher Bisulfitlösung hinzugefügt. Das Chlorhydrin wurde mit Kochsalz ausgesalzen und mit leichtem Petroläther (Siedep. 23—40°) ausgezogen. Der Auszug hatte neutrale Reaction. Nach dem Trocknen mittelst geschmolzener Pottasche (12 Stunden) wurde der Aether aus einem Wasserbade abdestillirt und das zurückgebliebene Chlorhydrin, welches eine neutrale Reaction zeigte, unter vermindertem Druck mit einem Dephlegmator fractionirt.

Es wurden 56 g Rohproduct erhalten (Theorie 56,3 g). Die erste Fractionirung bei 40 mm Druck ergab Folgendes: 1) bis 113,5° 2 g, 2) 113,5—119° 30 g, 3) 119—123,5° 10 g, 4) 123,5—137° 3 g und der Rest 3 g. Alle Fractionen besaßen neutrale Reaction.

Bei der zweiten Fractionirung (40 mm Druck) wurden die Fractionen 2 und 3 der ersten Fractionirung zusammengossen und wieder fractionirt, was Folgendes ergab: 1') 100° bis 115° 3 g, 2') 115—117° 19 g, 3') 117—119° 17 g und der Rest 1 g.

Bei der dritten Fractionirung mittelst eines grossen Dephlegmators wurde aus den Fractionen 2' und 3' die Fraction 116,5—117° (40 mm Druck) — das Hauptproduct — erhalten.

Die Analyse der Fraction 115—117° wies auf eine unbedeutende Beimischung von Dichlorid hin.

0,2079 g gaben 0,2009 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23,86	23,89

Die physikalischen Constanten des Chlorhydrins sind:

Siedep. 116,5° bei 40 mm Druck.

Wassergewicht bei 0° = 0,6706 g

„ „ 20° = 0,6991 g

Chlorhydringewicht „ 0° = 0,7527 g

„ „ 20° = 0,7378 g

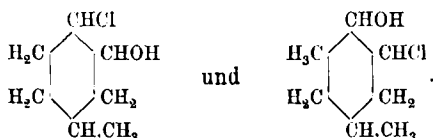
Spec. Gew.  $d_0^0 = 1,1224$ ;  $d_{20}^{20} = 1,1026$ ;  $d_0^{20} = 1,1002$ .

Drehungsvermögen für 10 ccm = + 1° 18'.

$[\alpha]_{D20}^{20} = + 1^\circ 11' 42''$ .

Das *Chlorhydrin*,  $C_7H_{12}OHCl$ , stellt eine dickflüssige, farblose Flüssigkeit dar, deren Geruch an Jodoform erinnert. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, ein Vol. in 100 Vol. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Unter 758 mm Druck siedet es bei 205—206° unter merkbarer Zersetzung.

Das Heptanaphtylen der angegebenen Zusammensetzung giebt wahrscheinlich mit der unterchlorigen Säure zwei isomere Chlorhydrine, von welchen eines vorwiegend gebildet wird. Eine solche Reaction wurde von Michael und Krassusky für die Olefine bewiesen. Ihre Structur ist folgende:



Die Untersuchung der beim Fractioniren in kleiner Menge erhaltenen niedriger siedenden Producte wird durch Anwesenheit von chlorreicheren Producten erschwert. Wahrscheinlich bildet sich gleichzeitig  $C_7H_{14}Cl_2$ , welches sich beim Fractioniren verhältnissmässig kleiner Mengen sehr schwer entfernen lässt.

Wie meine früheren Untersuchungen über die Dichlorhydrine des Glycerins gezeigt haben, giebt die Salzsäure bei ihrer Addition zum Epichlorhydrin nur ein Dichlorhydrin.

Deshalb wurde auch Chlorhydrin aus dem Oxyd dargestellt. Die beiden Chlorhydrine müssen dasselbe Oxyd liefern.

Zur Darstellung des Oxyds wurden alle niedrigen Fractionen des Chlorhydrins genommen, welche in den drei Fractionirungen unter 40 mm Druck bei 111—115,5° erhalten worden waren. Aus 8,5 g (anstatt 12 g der Theorie) des trocknen Oxyds wurden nach etlichen Dephlegmationen 5,5 g mit dem Siedep. 145—146° erhalten. Das Product enthielt Spuren von Chlor. Am meisten Chlor enthielten die niedrigste Fraction vom Siedep. 142—145° (1,5 g) und die höchste von 146—150° (1,5 g). Rauchende Salzsäure, unter Abkühlen in kleinem Ueberlusse zugegossen, lieferte mit Fraction 145—146° das Chlor-



hydrin als ein schweres Oel, das durch leichten Petroläther (Siedepunkt bis  $40^{\circ}$ ) ausgezogen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers aus einem Würtz'schen Kolben unter 40 mm Druck fractionirt wurde. Nachdem eine kleine Menge von feuchtem Product bei  $102^{\circ}$  bis  $116^{\circ}$  abdestillirt war, ging der ganze Rest äusserst beständig bei  $116,5^{\circ}$  über. Dieses Chlorhydrin zeigte  $d_0^0 = 1,1254$ ;  $d_0^{20} = 1,1071$  und  $d_{20}^{20} = 1,1080$ . Das specifische Gewicht ist fast dasselbe geblieben.

Der Siedepunkt blieb ebenfalls unverändert.

Die unterchlorige Säure addirt sich also an das Naphtylen hauptsächlich in einer Richtung, wobei das Chlorhydrin mit den angezeigten Eigenschaften erhalten wird. Niedriger siedendes Chlorhydrin bildet sich blos in geringen Mengen.

Doch ist das Chlorhydrin aus dem Oxyd physikalisch isomer mit dem direct aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen. Es ist inactiv.

*Das Heptanaphtylenoxyd*,  $C_7H_{12}O$  (O in der Stellung  $\gamma:\delta$ ). Um die Eigenschaften dieses Körpers festzustellen, wurde es aus reinem Chlorhydrin dargestellt.

Beim Vermischen des Chlorhydrins mit Kalilösung geht die Reaction unter lebhafter Wärmeentwicklung vor sich. Zu 20 Theilen Chlorhydrin wurde allmählich eine Lösung von 16 g Kali in 10 g Wasser unter starkem Schütteln zugesetzt. Dann wurde nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade das gebildete Salz in etwas Wasser gelöst. Nach Abscheidung des Oxyds wurde es noch ein Mal mit pulverförmigem Kali etwa eine Stunde in einem Oelbade gekocht und dann fractionirt.

Mit geschmolzenem Kali getrocknet destillirt es bei beständiger Temperatur mit Ausnahme eines geringen feuchten Theiles. Es ist eine bewegliche, bei  $146^{\circ}$  ( $B = 735$  mm) siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch.

Wassergewicht bei	0°	=	1,2534 g
„	20°	=	1,2514 g
Oxydgewicht	0°	=	1,1980 g
„	20°	=	1,1777 g
Spec. Gew. $d_0^0$	=	0,9550; $d_{20}^{20}$	= 0,94102, $d_{20}^0$ = 0,9396.
Drehungsvermögen für 5 cem:	$\alpha$	=	+ 22° 35'.
	$[\alpha]_D^{20}$	=	+ 24° 51'.

In Wasser ist es wenig löslich und zwar in heissem schwerer als in kaltem. Bei 100° löst es sich im zugeschmolzenen Rohre völlig erst nach fünf Stunden.

Den Oxyden der Olefine gleich scheidet es aus den Salzen einiger Metalle deren Hydrate aus, wenn die Salzlösungen mit dem Oxyd geschüttelt werden: 1) Mit Magnesiumsulfat giebt das Oxyd keine Trübung, auch nicht beim Erwärmen. 2) Mit Eisenchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction zu bemerken; bei schwachem Erwärmen jedoch beginnt sogleich die Bildung des braunen basischen Salzes, während das Chlorhydrin, das sich mit der Zeit als ein schweres Oel auf dem Boden ansammelt, durch den Geruch sich bemerkbar macht. 3) Mit Quecksilberchlorid giebt es sofort eine weisse Trübung, jedoch verschwindet der Geruch des Oxyds nicht und der Geruch des Chlorhydrins ist nicht bemerkbar. 4) Mit Bleiacetat bildet das Oxyd beim Erwärmen Flocken basischen Salzes.

0,178 g Oxyd gaben 0,4891 CO<sub>2</sub> und 0,1784 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	74,94	74,95
H	10,79	10,99

10 g des Chlorhydrins wurden durch Chromatmischung, die in theoretischer Quantität zur Anwendung kam, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade oxydirt. Das entstandene Chlorketon wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers entstanden auf Zusatz concentrirter Bisulfitlösung

schuppige Krystalle der Doppelverbindung, die jedoch zur Reinigung der Substanz zu unbeständig sind. Deshalb wurde das Keton mit Alkali ausgeschieden und mit reinem Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen über geglühtem Glaubersalz und Entfernen des Aethers wurde die Substanz in Vacuum bei 40 mm Druck fractionirt. Das ganze Keton ging bei 140° über.

Das Keton  $C_7H_{11}ClO$  hat einen sehr durchdringenden Geruch und reizt die Schleimbäute stark.

Es ist interessant, dass die Nachbarschaft des Chlors zum Carbonyl die charakteristischen Ketoneigenschaften abschwächt. Es reagirt mit Semicarbazon nicht und giebt kein krystallinisches Derivat, weder bei schwachem Erwärmen, noch beim Abkühlen. Seine Verbindung mit Natriumbisulfit ist unbeständig, sie wird in concentrirter Salzlösung gebildet, zerfällt jedoch beim Verdünnen mit Wasser und wird erst bei 0° wieder gebildet.

---

Bei der Untersuchung des Heptanaphtylens von Markownikoff und Tcherdinzeff<sup>5)</sup> war seine Drehung nicht bestimmt.

Jetzt habe ich es wieder aus dem tertiären Nitroheptanaphten mit allen jenen Eigenschaften, die früher beobachtet wurden, erhalten. Aber dieser Kohlenwasserstoff erwies sich *als inactiv*.

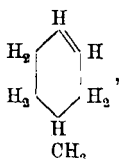
Dieser Umstand, sowie auch die Eigenschaften des Heptanaphtylens aus dem Xantogenäther werfen Licht auf die Verschiedenheit der Eigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen dargestellten Heptanaphtylene. In unserer Notiz<sup>6)</sup> über die Mittheilungen von N. D. Zelinsky zeigten wir, dass der Drehungswinkel der Heptanaphtylene mit der Erhöhung des Siedepunktes des Kohlenwasserstoffs abnimmt. Um das Ver-

<sup>5)</sup> Journ. d. russ. physik. chem. Ges. **33**, 303 (1901).

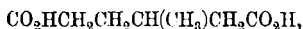
<sup>6)</sup> Journ. d. russ. physik. chem. Ges. **34**, 632 (1902).

hältniss dieser physikalischen Constanten zur Structur der Kohlenwasserstoffe festzustellen, haben wir einen Kohlenwasserstoff mit dem niedrigsten Siedepunkt mittelst Salpetersäure oxydirt. Zu der Zeit hatten wir noch kein Naphtylen aus Xantogenäther zur Hand, welches nach unseren Bestimmungen niedriger als alle anderen Isomeren siedet und das höchste Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +110^\circ$  besitzt. Das zur Oxydation verwendete Naphtylen siedete hauptsächlich bei  $102\text{--}103^\circ$ , woraus man schliessen kann, dass es, wenn nicht ganz homogen, doch hauptsächlich aus dem Naphtylen bestand, das aus Xantogenäther erhalten wird. Die aus 22 g Kohlenwasserstoff dargestellte Säure (18,6 g) wurde bei 30 mm Druck fractionirt und die Fraction  $205\text{--}232^\circ$  (8 g) in das Dianilid übergeführt. Bei der fractionirten Krystallisation aus heissem Alkohol stellte sich heraus, dass der Haupttheil unseres Dianilids eine stereoisomere Modification darstellt, welche höher als  $200^\circ$  schmilzt. Dieses Dianilid ist schwerer löslich, hauptsächlich in schwachem Alkohol. Nach successiver Fällung der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser und neuer Krystallisation der erhaltenen Niederschläge haben wir ein Dianilid vom Schmelzpt.  $203^\circ$  bis  $204,5^\circ$  erhalten. Seine Analyse ergab 73,26 pC. Kohlenstoff, die Wasserstoffbestimmung ging verloren, 9,35 pC. Stickstoff; berechnet 73,49 pC. C, 7,14 pC. H, 9,05 pC. N. Aus dem mehr löslichen Theile hatten die Krystalle den Schmelzpt.  $196^\circ$  bis  $198^\circ$ , welchen das Dianilid der  $\beta$ -Methyladipinsäure besitzt. Die Analyse der mittleren Fraction mit dem Schmelzpt.  $198^\circ$  bis  $201^\circ$  ergab: 73,39 pC. C und 7,52 pC. H. Die löslicheren Krystalle sind in geringerer Menge erhalten worden. Der niedrigste Schmelzpunkt von den verschiedenen Fractionen war  $181\text{--}183,5^\circ$ ; die Menge dieser Fraction war jedoch für eine Analyse zu gering. Das Dianilid der  $\alpha$ -Methyladipinsäure schmilzt bei  $174\text{--}175^\circ$ .

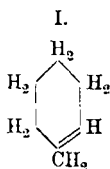
Das oxydirte Naphtylen bestand sohin zweifellos der Hauptsache nach aus dem 3:4-Heptanaphtylen oder  $\gamma$ : $\delta$ -Methylcyclohexen,



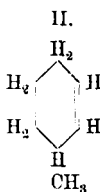
das bei der Oxydation an der Stelle der Doppelbindung gespalten die  $\beta$ -Methyladipinsäure,



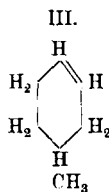
liefert. Dies gestattet folgenden Schluss auf die Zusammensetzung der Heptanaphtylene, welche nur in drei isomeren Formen existiren können:



1 : 2 oder  $\alpha : \beta$   
Siedep.  $108^\circ$   
Inactiv.



2 : 3 oder  $\beta : \gamma$   
Siedep.  $104^\circ(?)$   
Drehung x.



3 : 4 oder  $\gamma : \delta$   
Siedep.  $101,9^\circ$   
 $[\alpha]_D = +110^\circ$ .

Die Siedetemperatur der Heptanaphtylene liegt zwischen  $102$ — $108^\circ$ , d. h. innerhalb von  $6^\circ$  und der wahrscheinliche Siedepunkt des Naphtylens 2 : 3 ist etwa  $104^\circ$ . Ihr Drehungsvermögen ist von  $0^\circ$  bis  $110^\circ$ ; es ist aber noch schwer zu sagen, wie gross das Drehungsvermögen des Naphtylens 2 : 3 sein wird, weil uns die Gesetzmässigkeiten der Aenderung des Drehungsvermögens der Isomeren noch nicht bekannt sind.

Aus diesen Resultaten kann man schliessen, dass der grösste Theil der bekannten Heptanaphtylene, wenn bei ziemlich grosser Drehung der Siedep.  $105^\circ$  nicht übersteigt, ein Gemisch von II und III darstellt. In den schwach drehenden und höher als  $105^\circ$  siedenden Naphtylenen kann sich auch der Kohlenwasserstoff I befinden. Diese Mischungen werden, wie es scheint, aus den Bromiden und überhaupt den Halogenderivaten des  $\beta$ -Methyl-

cyklohexanols erhalten, unter solchen Bedingungen, die eine Isomerisation durch Abspaltung des Haloidwasserstoffs und dessen Wiederaddition in umgekehrtem Sinne gestatten. Darüber werden wir später bei der ausführlichen Beschreibung dieser Derivate berichten.

Gegenwärtig untersuche ich die Oxydationsproducte des Heptanaphtens aus dem Xantogenäther, und ich theile das Erwähnte bloß mit, weil in demselben Laboratorium, wo ich arbeite, Untersuchungen in derselben Richtung im Gange sind, wie aus der Mittheilung von N. D. Zelinsky ersichtlich ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn E. Przevalsky für die Hülfe, welche er mir bei der Untersuchung der Oxydationsproducte des Naphtylens geleistet hat, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

---

## Mittheilungen aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.

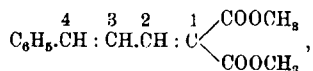
---

Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen;

von F. Willy Hinrichsen.

[Zweite Mittheilung.]

In der vorhergehenden Abhandlung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass entgegen der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen die Anlagerung von Brom an Systeme conjugirter Kohlenstoffdoppelbindungen in 3,4-Stellung erfolgt, wenn mit dem 1-Kohlenstoffatom zwei stark negative Gruppen verbunden sind. So bildet z. B. der Cinnamylidenmalonester,



<sup>1)</sup> Diese Annalen **336**, 168 (1904).