

127. Ossian Aschan: Ueber die in dem Erdöl aus Baku vorkommenden Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von der Firma Jakob Estlander in Baku bekam ich vor etwa zwei Jahren ca. 200 kg roher Naphtasäuren, die nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Estlander in folgender Weise aus den bei der Reinigung der Naphta mit Aetznatron entstehenden Residuen, welche sich in enormen Quantitäten an den Fabriken zu Baku angehäuft haben, erhalten worden waren. Man hatte die dickflüssige Masse mit Wasser versetzt und nachher während 48 Stunden auf 90—100° erhitzt, bis sich die mechanisch beigemengten Kohlenwasserstoffe abgeschieden hatten und eine klare Seifenlösung entstanden war. Diese wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure abgehoben und bei 100° geklärt.

Nachdem ich nach einer längeren, zeitweise abgebrochenen Vorarbeit einige Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt isolirt habe, will ich im Folgenden über ihre Darstellung und Eigenschaften, soweit sie bis jetzt festgestellt worden sind, einiges mittheilen. Folgende Zeilen umfassen hauptsächlich die Beschreibung der Vorarbeit und der am niedrigsten siedenden Säure der Formel $C_6H_{11}COOH$.

Die Rohsäure enthält, wie ich gefunden habe, ein wenig Natronsalz und ausserdem Wasser und Kohlenwasserstoffe in nicht unbedeutlicher Menge. Sie stellt ein lichtgelbes, nach Petroleum und Fettsäuren riechendes Liquidum dar, welches das spezifische Gewicht von 0.9891 bei 18° zeigt. 100 g der rohen Säure erforderten zur Sättigung 14.8 g Natronhydrat. 25 Volume derselben geben mit 20 Volumen Natronlauge von 24° B. (150 g Natronhydrat und 650 cem Wasser) eine weiche Schmierseife, welche gut schäumt und vorzüglich wäscht; indessen glaube ich nicht, dass die Seife eine ausgedehntere Anwendung in der Praxis erhalten wird, wenigstens nicht bevor die niedriger siedenden, übel riechenden Säuren entfernt worden sind, weil sie der Wäsche einen sehr unangenehmen und lange anhaftenden Geruch verleiht. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck gehen erst Wasser und Kohlenwasserstoffe über; gegen 200° fängt die Säure selbst an zu kochen, zersetzt sich aber hierbei theilweise. Bis auf 300° ist nur ein Drittel übergegangen; der grösste Theil siedet demnach über dieser Temperatur. An der Luft ist die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig. Sie treibt Chlorwasserstoff aus Calciumchlorid unter Bildung von Calciumsalzen allmählich aus.

Früher haben Hell und Meidinger¹⁾, Markownikow und Oglobin²⁾, Krämer und Böttcher³⁾ Untersuchungen über die in der Naphta verschiedener Herkunft vorkommenden Säuren ausgeführt. Die erstgenannten Forscher haben aus dem walachischen Erdöl eine Säure $C_{11}H_{20}O_2$ isolirt. Markownikow und Oglobin stellten die Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{11}H_{20}O_2$ aus balachanischer Naphta dar, wovon die letztgenannte wahrscheinlich identisch mit der Säure von Heil und Meidinger war, und schliesslich hat Krämer eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_2$ isolirt. Die umfangreichen und epochemachenden Untersuchungen Markownikow's über die in dem Erdöl aus Baku vorkommenden Stoffe machen es sehr wahrscheinlich, dass die Säuren, welche zu einer homologen Reihe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ gehören, die Carbonsäuren der von ihm und Anderen isolirten gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Reihe C_nH_{2n} , der sogenannten Naphtene sind, aus denen das Petroleum aus Baku grösstentheils besteht. In der letzten Zeit hat sich Markownikow⁴⁾ der von Beilstein und Kurbatow früher⁵⁾ ausgesprochenen Ansicht, dass die Naphtene Hexahydrobenzolkohlenwasserstoffe seien, angeschlossen. Die entsprechenden Säuren wären deshalb als Hexahydrobenzoesäure und Homologe derselben zu betrachten.

Von diesen Säuren haben nun diejenigen, welche eine einfachere Zusammensetzung besitzen, ein höheres Interesse, weil man, von der genannten Voraussetzung ausgehend, annehmen kann, dass von den höheren Homologen mehrere Isomere in dem rohen Säuregemisch vorhanden seien, weshalb ihre Isolirung kaum gelingen würde. Die Säure $C_8H_{14}O_2$ könnte zum Beispiel, wenn man in derselben einen hexahydrirten Benzolkern annimmt, in drei, die Säure $C_9H_{16}O_2$ in vierzehn verschiedenen isomeren Formen auftreten. Ich nahm mich deshalb zuerst der Reindarstellung der am niedrigsten siedenden Säuren an.

Zu diesem Zweck wurde die rohe Säure ohne vorhergegangene Behandlung destillirt und die erst übergehenden Theile aufgefangen und weiter verarbeitet. Als Destillationsgefäss wurde eine grössere Kupferblase mit aufgesetzter, 3 cm langer zweikugeligter Fractioniröhre nach Linnemann angewandt; sie wurde zehnmal mit je 10 kg Rohsäure beschickt. Die Temperatur stieg, nachdem die Säure selbst

¹⁾ Diese Berichte VII, 1216; X, 455.

²⁾ Journ. der russ. phys. chem. Gesellsch. 1883, [1], 345; diese Berichte XVI, 1873.

³⁾ Diese Berichte XX, 599.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1850.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 1898 und XIV, 1620.

bei 220° zu destilliren begonnen hatte, ziemlich rasch bis auf 240, dann langsamer. Es wurde jedesmal bis auf 270° destillirt, wobei sich ca. 800 g Destillat in der Vorlage ansammelten. Die verschiedenen Destillate wurden vereinigt, mit einer 5procentigen Natronhydratlösung geschüttelt, wobei $\frac{3}{4}$ in Lösung gingen. Diese wurde ein paar Tage in Ruhe gelassen, bis sie ganz klar geworden war, die Petroleumschicht abgehoben und die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich ein farbloses Oel ab, welches abgeschieden und zur Klärung einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Aus der trüben, wässrigen Schicht wurde noch der aufgelöste Theil der Säure mit Aether ausgeschüttelt und mit der Hauptmenge vereinigt. Aus 100 kg roher Säure wurden so ca. 6 kg der niedriger siedenden Producte erhalten, welche einen scharfen und zugleich an die niedrigeren Homologen der Fettsäurereihe erinnernden Geruch besitzen. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft nimmt die Säure allmählich eine dunkle Färbung an.

Um die verschiedenen Säuren zu trennen, wurde das Gemisch esterificirt, und zwar stellte man die Methylester dar. Die Methylierung geht ausserordentlich leicht von statten. Anfangs benutzte ich hierzu gasförmige Chlorwasserstoffsäure, später concentrirte Schwefelsäure. 1 L. der Säure wurde in $1\frac{1}{2}$ L. reinen, wasserfreien Methylalkohols aufgelöst und die Lösung mit $\frac{1}{2}$ L. englischer Schwefelsäure allmählich unter Umschütteln versetzt. Die Mischung erwärmte sich stark und nahm eine dunkle Färbung an; als etwa die Hälfte der Schwefelsäure zugegeben worden war, entstand eine Trübung, und binnen Kurzem schieden sich die Ester fast vollständig als ein leicht flüssiges, ziemlich angenehm riechendes Liquidum ab. Nachdem alle Schwefelsäure eingetragen worden war, wurde die Mischung sich selbst überlassen, bis sie sich vollständig abgekühlt hatte. Durch nachheriges Erhitzen im Wasserbade wird die Ausbeute nicht gesteigert.

Nach dem Zusatz von 4 Volumen Wasser hob ich die obere Schicht ab und schüttelte sie mit Natronlauge kräftig um, wobei nur wenig saure Körper aufgenommen wurden. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als das Gewicht der angewandten Säure.

Bei der ersten Fractionirung destillirten die Ester zwischen 180—240°. Beim Destilliren benutzte ich einen 30 cm langen Linnemann'schen Dephlegmator aus Glas mit zwei grossen Kugeln; er war mit Platindrahtnetzen versehen und enthielt noch in der ersten Kugel eine 2 cm hohe Schicht von Glasperlen, und hat mir, so ausgestattet, gute Dienste geleistet. Als man die einzelnen Fractionen, welche erst zwischen je 10°, später zwischen 5° aufgefangen wurden, weiter destillirte, wurden immer niedriger siedende Antheile erhalten.

Nach 15maligem Fractioniren fingen die ersten, allerdings kleinen Portionen, bei 130° an zu sieden. Bei 160—165°, 185—190°, 205—

210° und 225—230° hatten sich Hauptfractionen angesammelt. Die Fraction 160—165° neben umliegenden wurde jetzt für sich in Arbeit genommen: nach weiterer 15maliger Destillation, wobei sich die Nebenfractionen bis auf einige Gramme vermindert hatten, entstand schliesslich ein Hauptantheil von ganz constantem Siedepunkt bei 165.5—167.5° (corr., Quecksilber ganz in Dampf), welche 105 g wog.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{11} \cdot COOCH_3$
	I.	II.	
C	66.35	67.21	67.61 pCt.
H	10.13	9.99	9.85 »

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass sowohl die Ester als auch die freien Säuren dieser Reihe, die ich analysirt habe, äusserst schwer verbrennlich sind, was auch Krämer und Böttcher früher hervorgehoben haben¹⁾. Unter Abgabe von Gasen, welche mit Sauerstoff, wenn die Verbrennung in diesem Gas ausgeführt wird, explosive Mischungen geben, destilliren theerartige Körper in das Chlorcalciumrohr über, wodurch man zu viel Wasserstoff und ein Minus an Kohlenstoff erhält. Durch Anwendung von sehr langen und von Anfang an mit Sauerstoff gefüllten Verbrennungsröhren bekommt man stimmende Zahlen.

Der Methylester der Hexanaphtencarbonsäure²⁾ ist ein lichtbrechendes, farbloses Oel vom specifischen Gewicht 0.90547 bei 18.4°/18.4°; er besitzt einen angenehmen, fruchtähnlichen Geruch, der jedoch schliesslich ekelerregend wird. Von alkoholischer Kali- oder Natronlauge wird er leicht verseift.

Um die freie Säure darzustellen, wurde der Ester in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge von Kaliumhydrat einige Zeit gekocht, bis der Geruch des Esters verschwunden war. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde eine weiche gelbliche Masse erhalten, welche undeutliche, sehr biegsame Krystalle des Kaliumsalzes enthielt. Sie wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung von Spuren eines Kohlenwasserstoffs mit Aether ausgeschüttelt und nachher angesäuert. Es fiel ein gelbes Oel aus, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde; nach kurzem Schütteln der Aetherlösung mit Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand rectificirt. Man erhielt dabei etwa 70 g einer zwischen 215—217° (corr., Quecksilber ganz in Dampf) constant siedenden Säure. Wenn

¹⁾ Diese Berichte XX, 599.

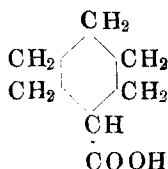
²⁾ Es scheint mir angemessen, bis auf Weiteres die von Markownikow angewandte Nomenclatur zu benutzen, wenigstens bis diese Säuren sicher als Hexamethylenderivate entweder analytisch oder synthetisch festgestellt worden sind.

man bedenkt, dass das Ausgangsmaterial 100 kg betrug, so ersieht man, wie wenig von dieser Säure in der rohen Petroleumsäure vorhanden ist.

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{12}O_2$
	I.	II.	
C	65.16	65.38	65.63 pCt.
H	9.61	9.55	9.36 »

Die Hexanaphtencarbonsäure, welcher, falls sie nach der neuesten Anschauungsweise mit Hexamethylencarbonsäure identisch ist, die Constitution:



einer hexahydrirten Benzoësäure zukäme, ist ein farbloses, bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickliches Oel, welches zugleich harzartig und nach Baldriansäure riecht. Der widerwärtige Geruch derselben haftet sehr lange an der Haut und an den Kleidern. Specifisches Gewicht 0.95025 bei $18.4^{\circ}/18.4^{\circ}$. Die Säure erstarrt nicht bei -10° , sie wird nur dicklicher. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, beim Erhitzen damit tritt Substitution unter Bromwasserstoffabspaltung ein. Wenn man Kaliumpermanganat auf die Säure, in kohlensaurem Natron gelöst, in der Kälte einwirken lässt, so tritt Entfärbung erst nach längerem Stehen ein. Hieraus geht hervor, dass die Säure keine doppelten Bindungen enthält. Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) oxydirt sie langsam; das entstehende Product ist noch nicht untersucht worden.

Die Säure hat stark saure Eigenschaften. Aus Calciumchlorid wird Salzsäure allmählich abgeschieden, unter Bildung des Calciumsalzes, weshalb die Säure mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden muss. Die Calcium- und Baryumsalze werden nicht von Kohlensäure zersetzt, was nach der Angabe anderer Autoren mit den höheren Homologen geschieht. Schwefelsäure löst die Säure leicht; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Auch Phosphorsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzend ein.

Die Hexanaphtencarbonsäure ist mit der von Perkin junior und Colman ¹⁾ synthetisch dargestellten Methylpentamethylencarbonsäure (2.1) isomer. Die Isomerie geht deutlich aus der Ungleichheit der Volumgewichte hervor; die Methylpentamethylencarbonsäure besitzt

¹⁾ Diese Berichte XXI, 741.

nämlich das specifische Gewicht 1.02054 bei $15^{\circ}/15^{\circ}$ und siedet auch einige Grade höher, bei $219-219.5^{\circ}$.

Von den Salzen sind folgende dargestellt worden:

Kaliumsalz, $C_6H_{11}COOK$. Man löste die Säure in Kaliumcarbonatlösung, die Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Nach dem Abfiltriren von überschüssigem Kaliumcarbonat wurde die alkoholische Lösung verdampft, wobei eine weiche Masse zurückblieb, worin undeutliche Krystalle des Salzes wahrgenommen werden konnten. Nach längerem Verweilen im Exsiccator wurde das Salz fest und pulverisirbar; beim Erwärmen nimmt es wieder eine weiche, seifenähnliche Consistenz an. Das zur Analyse angewandte Präparat war einige Stunden bei 110° getrocknet worden. Es wurden folgende Zahlen erhalten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ka	23.50	23.54	23.49 pCt.

Das Kaliumsalz ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und besitzt stark hygroskopische Eigenschaften.

Natriumsalz, $C_6H_{11}.COONa$. Darstellung wie das Kaliumsalz. Das Salz ist auch bei 100° fest, krystallinisch und pulverisirbar. Aus Alkohol können undeutliche, platte Prismen erhalten werden, die beim Erwärmen verwittern. An feuchter Luft zerfließt das Natronsalz.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	15.49	15.33 pCt.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}.COO)_2Ca + 4H_2O$. Die Säure wurde in Kalkwasser gelöst, der überschüssige Kalk mit Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung eingedampft. Das Salz ist in Alkohol leicht, in Wasser mässig löslich und kommt in zwei Modificationen vor. Wird die Lösung auf dem Wasserbade genügend eingeeengt, so bildet sich auf der Oberfläche eine zähe Haut, welche sich beim Erkalten löst. Stellt man die klare Lösung über Schwefelsäure hin, so krystallisiren nach einigen Tagen lange spitze Nadeln aus, die krystallwasserhaltig sind. Wenn die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung zum Kochen erhitzt wird, so trübt sie sich öltartig und scheidet einen Theil des Salzes amorph in zähen Tröpfchen aus, welche sich beim Erkalten wieder lösen. Dieses Verhalten ist für die Säure sehr charakteristisch und beruht wohl auf einem verschiedenen Gehalt an Krystallwasser in dem bei verschiedenen Temperaturen abgetrennten Salze. Das krystallisirte Salz giebt sein Krystallwasser beim Liegen an der Luft vollständig ab. Andererseits wird die zähe, schwerer lösliche Modification beim Trocknen im Wasserbade fest und pulverig; über Schwefelsäure getrocknet behält sie ihre amorphe Natur

und wird nur glasartig. Beide Modificationen wurden nach dem Trocknen bei 140° analysirt:

	Gefunden		Berechnet
	I. (krystallisirt)	II. (amorph)	
Ca	12.93	13.61	13.60 pCt.

Wasserbestimmung:

	Ber. für $(C_6H_{11} \cdot COO)_2Ca + 4 H_2O$	Berechnet
H_2O	19.67	19.42 pCt.

Baryumsalz, $(C_6H_{11} \cdot COO)_2Ba$. Darstellung wie beim Calciumsalz. Auch das Baryumsalz zeigt ein eigenthümliches Verhalten, wenn man es aus der wässerigen Lösung abzuschcheiden versucht, und zwar das entgegengesetzte des Calciumsalzes. Dampft man seine Lösung auf dem Wasserbade ein, so erstarrt sie nach genügendem Einengen zu einem Brei von ziemlich grossen und dünnen glänzenden Blättern, welche, wenn sie aus der kochend heissen Lösung abfiltrirt und rasch abgepresst werden, als Krystalle beibehalten werden können. Lässt man aber die Lösung erkalten, so zerfliessen die darin vorkommenden Krystalle zu einem zähen Syrup, welcher seine amorphe Natur beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure längere Zeit beibehält; das Salz wird hierbei nur glasartig. Dieselbe Modification entsteht auch beim Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur. Erst beim Trocknen im Wasserbade wird die Masse wieder krystallinisch und lässt sich pulverisiren. Hier repräsentirt das amorphe Salz die wasserhaltige, das krystallisirte die wasserfreie Verbindung; die Krystalle sind nämlich krystallwasserfrei. Das Baryumsalz ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser weniger löslich. Das bei 140° getrocknete Salz enthält:

	Gefunden		Berechnet
	I. (krystallisirt)	II. (amorph)	
Ba	34.61	34.81	35.01 pCt.

Silbersalz, $C_6H_{11} \cdot COOAg$. Entsteht als käsiger Niederschlag, wenn die neutrale ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt wird. Es ist in kaltem Wasser etwas löslich, mehr in heissem. Um zu entscheiden, ob nicht die Säure etwa ein Gemisch verschiedener Homologen wäre, wurde das Silbersalz in drei, ungefähr gleich grossen Fractionen gefällt. Die Analyse ergab für die verschiedenen Fällungen folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Ag	45.75	45.79	45.85	45.96 pCt.

Die Säure ist demnach einheitlich. Die Verbrennung ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet
C	35.54	35.75 pCt.
H	5.01	4.68 „

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11} \cdot COO)_2Cd$. Wird beim Versetzen einer concentrirten warmen Lösung des Calciumsalzes mit Cadmiumnitrat als perlmutterglänzende Blättchen erhalten, die ohne Krystallwasser sind. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Nach dem Trocknen auf 120^0 ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cd	29.98	30.60 pCt.

Ein Ammoniumsalz kann nicht erhalten werden; wenn die Lösung desselben abgedampft wird, so entweicht Ammoniak und die Säure bleibt zurück. Von den übrigen Salzen werden das Zink-, Kupfer- und Quecksilbersalz, in der Kälte ausgefällt, weich und amorph, das Bleisalz fest; diese Salze sind nicht näher untersucht worden.

Zur Charakterisirung der Säure sind noch das Chlorid, das Amid und das Anilid dargestellt worden.

Das Chlorid, $C_6H_{11}COCl$, entsteht beim Behandeln der Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid; durch fractionirte Destillation wird es nachher von dem Phosphoroxychlorid getrennt. Es siedet bei $167-169^0$ und riecht den Säurechloriden der Fettsäurereihe ähnlich. Von Wasser wird es nur sehr allmählich zersetzt.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.45	24.23 pCt.

Das Amid, $C_6H_{11} \cdot CONH_2$, wurde aus dem Chlorid mit trockenem Ammoniumcarbonat erhalten. Nach dem Concentriren der wässrigen Lösung gesteht diese beim Erkalten zu einem Brei von sehr schönen, äusserst dünnen Blättern mit rechtwinkliger Abstumpfung, die einen starken Perlmutterglanz besitzen. Das Amid schmilzt in Wasser schon unter 100^0 , in trockenem Zustande bei 123.5^0 . Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Von concentrirter Salzsäure wird es auffallend leicht gelöst; die Lösung scheidet es beim Verdünnen mit Wasser wieder krystallinisch aus. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.02	11.18 pCt.

Das Anilid wurde durch Vermischen des Chlorids (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) dargestellt. Die Reaction ging unter beträchtlicher Erwärmung von statten, und die nach dem Behandeln mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge zurückbleibende weiche Masse wurde durch Lösen in wenig Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Die dabei erhaltenen feinen Nadeln wurden nochmals aus verdünntem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten der Lösung umkrystallisirt. Das Anilid wurde dabei in mehrere Centimeter langen, biegsamen

Nadeln erhalten, welche bei $93-94^{\circ}$ schmelzen. Der auffallend niedrige Schmelzpunkt der Verbindung und der Umstand, dass die Analyse keine ganz stimmenden Zahlen gegeben hat, machen es wahrscheinlich, dass das so gereinigte Product doch noch nicht ganz rein war. Es scheint in Anbetracht der butterartigen Consistenz der ersten Einwirkungsproducte, als ob die Reaction nicht ganz normal verläuft. Ich werde das Anilid von Neuem in etwas grösserer Menge darstellen.

Die Ausführlichkeit, womit die Beschreibung der Hexanaphten-carbonsäure ausgeführt worden ist, wird wohl dadurch zulässig, dass diese Säure einer der einfachsten Repräsentanten der grossen Klasse von Verbindungen ist, die Naphtene genannt werden und sich von dem Hexanaphten, alias Hexahydrobenzol und Hexamethylen, ableiten. Die Chemie der Naphtene umfasst schon heute, wie aus einer von M. Konowalow in Moskau, leider bis jetzt nur in russischer Sprache, ausgegebenen Monographie hervorgeht, eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, und die Kenntniss derselben wird von Tag zu Tage immer erweitert, was auch durch die überaus leichte Zugänglichkeit des Rohmaterials, des russischen Petroleums, das ja heute in ganz Europa zu einem Spottpreise zu haben ist, leicht verständlich ist. Es wird in Betracht dieser That-sachen dringend nothwendig, dieser Classe, deren Glieder den sechs-atomigen, völlig hydrirten Ring von Kohlenstoffatomen enthalten, ihre selbständige Stellung zwischen den Fettkörpern mit der offenen, gesättigten Kette und den aromatischen Verbindungen, welche von dem ungesättigten Benzolkern deriviren, in den Lehr- und Handbüchern anzuweisen, was bis jetzt noch nicht geschehen ist.

Von den Homologen der Hexanaphtensäure habe ich noch die Säuren $C_8H_{14}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$ völlig rein dargestellt. Erstere siedet bei $237-239^{\circ}$ (corr.; Quecksilber ganz im Dampf), die letztgenannte bei $251-253^{\circ}$ (corr.); sie wurden aus den bei $190-192^{\circ}$ bzw. $209-213^{\circ}$ (corr.) siedenden Methylestern erhalten. Diese Säuren sind schon früher, wie aus der genannten Arbeit von Konowalow hervorgeht, von Markownikow isolirt worden, aber anscheinend sehr wenig untersucht. Ich werde über dieselben in der nächsten Mittheilung berichten.

Helsingfors, Laboratorium der Universität, im März 1890.