

Zersetzung der Eiweisssubstanzen durch Säuren und Alkalien entstehen, so muss es gewiss für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass die in den Keimlingen aufgefundenen Amidosäuren einem während des Keimungsprocesses erfolgten Zerfall von Eiweissstoffen ihre Entstehung verdanken.

Dass die Körper der Xanthingruppe bei der Zersetzung des Nucleins sich bilden, ist bekanntlich von A. Kossel¹⁾ nachgewiesen worden.

Zürich, agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums, im März 1883.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

11. Ueber das Brechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen.

Vorläufige Mittheilung

von

J. Kanonnikoff.

Nach Landolt's und Brühl's Untersuchungen hat die Erforschung des Brechungsvermögens chemischer, zumal organischer Verbindungen sehr an Bedeutung gewonnen. Zum Zwecke einer weiteren Aufklärung der von ihnen angeregten Frage unterwarf ich die bei der Untersuchung des Brechungsvermögens organischer Verbindungen bereits erzielten Resultate einer eingehenden Prüfung, deren Ergebniss ich zum Gegenstande einer vorläufigen Mittheilung²⁾ machte. In der Meinung, dass das Wesentlichste in der Frage über das Brechungsvermögen der Flüssigkeiten hinreichend aufgeklärt sei, wandte ich mich in der letzten Zeit an die Un-

¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chem. 5, 267 und 6, 422.

²⁾ Journal russ. chem. Ges. 13, 268; auch Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1697.

tersuchung des Brechungsvermögens verschiedener Körper in Lösungen, wobei ich mich der Formel von Biot:

$$\frac{n' - 1}{d'} = \frac{100 \frac{N - 1}{D} - (100 - p) \frac{n - 1}{d}}{p}$$

bedient. In dieser Formel bedeutet $\frac{n' - 1}{d'}$ das spezifische Brechungsvermögen der gelösten Substanz, $\frac{n - 1}{d}$ — das des Auflösungsmittels, $\frac{N - 1}{D}$ — das der Lösung und p die Quantität des gelösten Körpers in 100 Theilen der Lösung.

Ich habe schon recht viele Substanzen in der angegebenen Richtung untersucht und bin zu dem Resultate gelangt, dass das spezifische Brechungsvermögen der Körper ganz genau aus dem ihrer Lösungen berechnet werden kann, wenn nur die aufgelöste Substanz auf das Lösungsmittel nicht einwirkt. So erhielt ich z. B. für den Rohrzucker folgende Werthe:

	Die Menge des Zuckers in der Lösung.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P \frac{n_\alpha - 1}{d}$
1.	8,70 ‰	0,3509	120,00
2.	11,48 „	0,3541	120,17
3.	15,00 „	0,3500	119,70
4.	20,30 „	0,3493	119,40

Aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet, wird $R_{n_\alpha} = 119,4$ gefunden. Für Chinasäure fand ich:

	Die Menge der Säure in der Lösung.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P \frac{n_\alpha - 1}{d}$
1.	17,95 ‰	0,3532	67,81
2.	9,98 „	0,3537	67,91

Aus der Formel $C_7H_{12}O_6$ berechnet, wird $R_{n_\alpha} = 68,0$ gefunden.

Dieser Fall ist insofern interessant, als durch ihn die Meinung von der Abwesenheit der doppelten Bindungen in der Chinasäure, gleichwie die Meinung von der Abwesenheit des Einflusses der ringförmigen Bindung der Kohlen-

stoffiatome, wie dieses schon Brühl¹⁾ annahm, bekräftigt wird.

Zu gleichen Resultaten gelangte ich bei der Untersuchung des Brechungsvermögens des Camphers, Monobromcamphers, Quercits, Erythrits, der Camphersäure, Oxalsäure, des Chlorhydrats und vieler anderer Substanzen, wie dieses ausführlich in einer Abhandlung, die ich zu veröffentlichen beabsichtige, mitgetheilt werden soll. — Weil aber augenblicklich das mir zu Gebote stehende Material noch zu gering ist, so sehe ich mich veranlasst, meine Untersuchungen in der angedeuteten Richtung noch fortzusetzen.

12. Ueber eine bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt erhaltene Substanz;

von

W. Dieff.

Bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols wurde mehrere Male ein Nebenprodukt beobachtet, welches zum grössten Theil bei einer Temperatur von 165° bis 185° siedet. Dabei wurde auch bemerkt, dass diese Substanz in dem Falle erhalten wurde, wenn das zur Reaction benutzte Jodallyl nicht rein war, sondern Jodisopropyl als Beimischung enthielt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung und Constitution des oben genannten Produktes, wie auch seines Bildungsprocesses, wurden von mir unter Anleitung des Herrn Professor Alexander Saytzeff folgende Versuche angestellt.

Bestimmung der Zusammensetzung. Das Produkt vom Siedepunkt 165°—185° wurde rectificirt, wobei als Hauptportion eine Flüssigkeit von dem Siedepunkt 170° bis

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **200**, 228.

Allyldimethylcarbinols als Nebenprod. erhalt. Subst. 365

180° isolirt wurde. Aus derselben wurden durch wiederholtes Fractioniren zwei Portionen erhalten: a) mit dem Siedepunkte 174°—176°, und b) mit dem Siedepunkte 176°—177°. Die Analysen dieser beiden Fractionen gaben folgende Resultate:

Analysen der Fraction a (174°—176°):

- 1) 0,1475 Grm. der Substanz gaben 0,412 Grm. CO₂ u. 0,172 Grm. H₂O.
 2) 0,1655 „ „ „ „ 0,466 „ „ „ 0,1915 „ „ „
 3) 0,2340 „ „ „ „ 0,6565 „ „ „ 0,272 „ „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.
C	76,17	76,79	76,51
H	12,95	12,85	12,91

Analysen der Fraction b (176°—177°):

- 1) 0,1227 Grm. der Substanz gaben 0,35 Grm. CO₂ u. 0,1462 Grm. H₂O.
 2) 0,1738 „ „ „ „ 0,4970 „ „ „ 0,2070 „ „ „
 3) 0,1735 „ „ „ „ 0,4925 „ „ „ 0,2050 „ „ „
 4) 0,1554 „ „ „ „ 0,4425 „ „ „ 0,1870 „ „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	77,79	77,98	77,41	77,65
H	13,23	13,23	13,12	13,36

Aus Portion a (Siedep. 174°—176°) wurde durch neues Fractioniren ein Theil mit dem Siedepunkte 175°—176° isolirt. Die Analyse dieser Fraction gab folgende Zahlen:

- 1) 0,1345 Grm. der Substanz gaben 0,3800 Grm. CO₂ u. 0,1650 Grm. H₂O.
 2) 0,2195 „ „ „ „ 0,6185 „ „ „ 0,2705 „ „ „
 3) 0,1345 „ „ „ „ 0,3809 „ „ „ 0,1655 „ „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.
C	77,05	76,85	77,23
H	13,63	13,69	13,67

Zur Controle der früheren Analysen wurde durch Rectificiren aus den Fractionen mit dem Siedepunkte 175°—176° und mit dem Siedepunkte 176°—177° noch eine neue Portion

366 Dieff: Ueber eine bei der Darstellung des

von dem Siedepunkte 176° isolirt.¹⁾ — Die Analysen dieser letzten Portion gaben folgende Zahlen:

- 1) 0,1405 Grm. der Substanz gaben 0,3980 Grm. CO₂ u. 0,1705 Grm. H₂O.
- 2) 0,1705 „ „ „ „ 0,4845 „ „ „ 0,2040 „ „
- 3) 0,1710 „ „ „ „ 0,4330 „ „ „ 0,2085 „ „
- 4) 0,1695 „ „ „ „ 0,4800 „ „ „ 0,2010 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	77,25	77,49	77,03	77,23
H	13,48	13,29	13,54	13,17

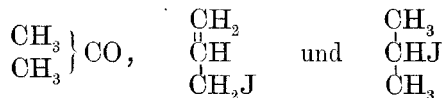
Der bei den Analysen der Portionen mit dem Siedepunkte 175°—176°, Siedep. 176°—177° und Siedep. 176° erhaltene Procentgehalt ist, wie ersichtlich, wenig von einander verschieden und, als Mittelzahl, berechnet sich aus denselben ein Procentgehalt von

C	77,34
H	13,40

Diese Resultate stimmen annähernd auf vier Verbindungen folgender Zusammensetzung:

Gefunden als Mittelzahl.	Berechnet für			
	1. C ₉ H ₁₈ O	2. C ₁₀ H ₂₀ O	3. C ₁₁ H ₂₂ O	4. C ₁₂ H ₂₄ O
C	77,34	76,05	76,92	77,64
H	13,40	12,67	12,82	12,94
				13,04

Nach meiner Meinung kann man dem von mir untersuchten Produkte mit Wahrscheinlichkeit nur die durch die erste und vierte Formel ausgedrückte Zusammensetzung geben, da anderenfalls, wenn man nämlich die besser stimmende zweite und dritte Formel annimmt, bei der Bildung des von mir analysirten Produktes eine Spaltung des Kohlenstoffkerns wenigstens des einen der Ingredienzien:



¹⁾ Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 50°, die Temperatur am Destillirgefässe war 35°, Barom. 737,4 Mm. bei 0°.

Allyldimethylcarbinols als Nebenprod. erhalt. Subst. 367

angenommen werden müsste, was hierbei nicht leicht zulässig ist.

Um nun die Frage zu entscheiden, welcher von jenen beiden (der ersten und vierten) Formeln die Zusammensetzung des oben genannten Produktes wirklich entspricht, wurde von mir die Dampfdichtebestimmung nach A. W. Hofmann bei der Siedetemperatur des Anilins sowohl der Fraction Siedep. 174° — 176° , als auch der Fraction Siedep. 176° vorgenommen.

Substanz	Fraction Sdp. 174° — 176° .		Fraction Sdp. 176° .	
	0,0735	Grm.	0,0555	Grm.
Volumen des Dampfes bei 184°	94,2	Ccm.	87,4	Ccm.
Höhe d. Quecksilbersäule bei 184°	491	Mm.	532	Mm.
„ „ „ „ 25°	100	„	b. 36° 100	„
Barometer auf 0° reducirt	737,7	„	752,8	„
Spannkraft des Quecksilberdampfes bei 184°	12,54 Mm.			

Daraus berechnet sich:

	1.	2.
Dampfdichte auf Luft bezogen	5,11	4,97
„ „ Wasserstoff bezogen	73,76	71,74
Moleculargewicht	147,52	143,48

Die berechneten Moleculargewichte sind:

Für die Verbindung $C_9H_{18}O$	142
„ „ „ $C_{12}H_{24}O$	184

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den berechneten, so findet sich eine hinreichende Uebereinstimmung nur mit der Formel $C_9H_{18}O$. Wir glauben, dass die Zahlen darum nicht in gutem Einklange stehen, weil das Produkt den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ als Beimischung enthält, welcher durch Reaction von Jodallyl und Aceton auf Zink als Nebenprodukt sich bilden kann. Für die Richtigkeit dieser Voraussetzung spricht noch der Umstand, dass die Siedetemperatur dieses Kohlenwasserstoffs: $C_{12}H_{20}$ ¹⁾ sehr nahe dem Siedepunkte der von mir analysirten Substanz liegt, und die Isolirung eines von den anderen nicht ganz sicher aus-

¹⁾ Nach den Angaben von Prof. A. Saytzeff u. W. Nikolsky siedet die Verbindung $C_{12}H_{20}$ bei 197° (vergl. die folgende Abhandlung).

geführt werden konnte, da uns verhältnissmässig wenig Material zur Verfügung stand. Dieser Beimischung ist es auch wahrscheinlich zuzuschreiben, dass bei den Analysen ein grösserer Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten wurde, als der Formel $C_9H_{18}O$ entspricht.

Zur Bestimmung der Natur des Produktes $C_9H_{18}O$ unternahm ich vor Allem eine Untersuchung, durch welche bestimmt werden sollte, ob die analysirte Verbindung gesättigt oder ungesättigt ist. Zu diesem Zwecke habe ich anfangs das Lichtbrechungsvermögen und nachher das Verhalten des Produktes gegen Brom studirt.

Lichtbrechungsvermögen des Produktes. Meine Bestimmungen wurden unter Mitwirkung des Herrn J. Kanonnikoff mit einem Spektrogoniometer (von Fuess in Berlin verfertigt) ausgeführt. Alle Beobachtungen wurden für Wasserstofflinien, wie mit der reinen Substanz, so auch mit seiner Auflösung in Benzol ausgeführt, da das spezifische Lichtbrechungsvermögen der Substanz sehr leicht aus dem spezifischen Lichtbrechungsvermögen der Lösung berechnet werden kann.¹⁾

Das zur Auflösung angewandte Benzol hatte bei 0° 0,9000 und bei 20° 0,8818 spezifisches Gewicht, sein Lichtbrechungsindex waren: $n_a = 1,49690$, $n_D = 1,50165$ und $n_B = 1,51324$; $A = 1,47709$.

Die Brechungsindices und das spec. Gewicht der reinen Substanz, sowie auch ihrer Lösung in Benzol wurden bei gleicher Temperatur mit einer und derselben Portion (Siedep. 176°) bestimmt.

Die Resultate folgen in Tabelle A (Seite 369).

Aus dem spezifischen Brechungsvermögen der Lösungen wurden nach der von Biot gegebenen Formel die spezifischen Brechungsvermögen der aufgelösten Substanzen berechnet.

Auf diese Weise fand ich für die gelöste Substanz: (Siehe Tabelle B, Seite 369)

¹⁾ Siehe die vorhergehende Notiz von J. Kanonnikoff.

Tabelle A.

Namen.	d	n_a	n_β	A	B	$\frac{n_a - 1}{d}$	$\frac{A - 1}{d}$	$\frac{P n_a - 1}{d}$	$R n_a$	Diff.	$\frac{P A - 1}{d}$	R_A	Diff.
Reine Substanz bei 17,8°	0,8290	1,43350	1,44617	1,41814	0,6626	0,5229	0,5043	74,25	71,2	+ 3,05	71,61	69,67	+ 1,94
Die Lösung No. 1 Benzol 68,52 % Substanz 31,48 „	0,8620	1,47520	1,48910	1,45835	0,7269	0,5512	0,5316	—	—	—	—	—	—
Die Lösung No. 2 Benzol 81,2 % Substanz 18,8 „	0,8710	1,48355	1,49841	1,46553	0,7772	0,5551	0,5344	—	—	—	—	—	—

Tabelle B.

Namen.	$\frac{n_a - 1}{d}$	$\frac{P n_a - 1}{d}$	$R n_a$	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$\frac{P A - 1}{d}$	R_A	Diff.
Die Lösung No. 1	0,5241	74,42	71,2	3,22	0,5111	72,57	69,67	2,90
Die Lösung No. 2	0,5191	73,71	71,2	2,51	0,5064	71,90	69,67	2,37

370 Dieff: Ueber eine bei der Darstellung des

Die bei diesen optischen Untersuchungen erhaltenen Resultate zeigen, wenn man die von J. W. Brühl festgestellte Regel berücksichtigt, dass in der Constitution meines Produktes eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist.

Verhalten des Produktes gegen Brom. — In die Lösung der Substanz in Aether wurde unter guter Abkühlung Brom allmählig getropfelt. Auf ein Molecül der Substanz wurden etwas mehr, als zwei Atome Brom genommen. Die Lösung absorbirte gierig Brom, und die Farbe desselben verschwand fast bis zum letzten Tropfen der genommenen Menge. Zur Entfernung des Aethers und des Ueberschusses von Brom wurde die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen. Beim Verdunsten färbte sich die Flüssigkeit braun und entwickelte Bromwasserstoff.

Die Wägung ergab folgende Resultate:

	1.	2.
Substanz	2,3678 Grm.	1,8500 Grm.
Quantität des angewandten Broms	3,0 „	2,5 „
„ „ gebundenen „	2,4557 „	1,6195 „
Berechn. für die Verbindung $C_9H_{18}OBr_2$	2,6679 „	2,0845 „

Die Analysen dieser Bromverbindung ergaben folgende Zahlen:

1) 0,5795 Grm. der Subst.	1. Darstellung gaben	0,6616 Grm. AgBr.
2) 0,4545 „ „ „	1. „ „	0,5172 „ „
3) 0,4505 „ „ „	2. „ „	0,5140 „ „

Berechnet	Gefunden.		
für $C_9H_{18}OBr_2$.	1.	2.	3.
Br = 52,98	48,58	48,42	48,55

Hieraus folgt, dass Brom sich augenscheinlich mit der Substanz vereinigt. Doch habe ich wohl darum nicht recht stimmende Zahlen bekommen, weil diese Bromverbindung unter Entwicklung von Bromwasserstoff partiell zerfällt.

Nachdem ich gefunden hatte, dass das Produkt die Zusammensetzung $C_9H_{18}O$, hat, und da in demselben muthmasslich eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden ist, darf man annehmen, dass dasselbe alkoholische

Allyldimethylcarbinols als Nebenprod. erhalt. Subst. 371

Natur besitzt. Um diese Schlussfolgerung zu prüfen, habe ich Untersuchungen über das Verhalten des Produktes gegen Fünffach-Chlorphosphor und Essigsäureanhydrid vorgenommen.

Verhalten des Produktes gegen PCl_5 . 14 Grm. PCl_5 wurden in eine, mit aufrechtem Kühler verbundene Retorte gebracht. Darauf wurden durch den mit einem Hahn versehenen Trichter 10 Grm. der Substanz hineingetropfelt. Die Reaction ging bei Abkühlung unter Entwicklung von HCl vor sich. Die Mischung blieb 24 Stunden in Ruhe stehen und wurde dann mit Wasser behandelt. Die hierbei aufschwimmende ölige, dunkelbraune Flüssigkeit wurde im Exsiccator getrocknet und analysirt.

1) 0,373 Grm. der Substanz gaben 0,3576 Grm. AgCl .

2) 0,370 " " " " 0,3523 " "

In Procenten:

Berechnet	Gefunden.	
für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$.	1.	2.
$\text{Cl} = 22,11$	23,71	23,55

Beim Destilliren dieses Produktes wurde aber eine Entwicklung von HCl beobachtet und darum konnte durch Destillation das Chlorderivat nicht rein dargestellt werden. Die Fraction von 175° — 185° Siedetemperatur wurde im Exsiccator über CaO getrocknet und nach der Entfernung des HCl analysirt.

0,382 Grm. der Substanz gaben 0,3153 Grm. AgCl .

In Procenten:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$.	Gefunden.
$\text{Cl} = 22,11$	20,42

Die erhaltenen Resultate lassen sich am Wahrscheinlichsten auf die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$ zurückführen; das ursprüngliche Produkt enthält demnach muthmasslich Hydroxyl.

Verhalten des Produktes gegen Essigsäureanhydrid. 17 Grm. des Produktes und 17 Grm. Essigsäureanhydrid wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen und 24 Stunden auf 135° erhitzt. Darauf wurde die in der Glasröhre befindliche Substanz in einem Kolben mit einer geringen

372 Dieff: Ueber eine bei der Darstellung des

Menge Wasser behandelt. Die dabei aufschwimmende ölige Flüssigkeit wurde von Wasser abgehoben und getrocknet. Beim Fractioniren dieser Flüssigkeit habe ich die Hauptportion beim Siedepunkt des unveränderten Produktes und nur kleine Mengen vom Siedepunkte 180° — 195° erhalten. Um nun die Frage zu lösen, ob das Wasser in diesem Aetherbildungsprocesse nicht zersetzend auf den dargestellten Aether wirkt, habe ich das erhaltene Produkt sofort nach dem Erhitzen fractionirt, aber nur eben solche Resultate bekommen; auch hier habe ich wie im ersten Falle nur eine geringe Menge der Portion mit dem Siedepunkt 180° — 195° isolirt.

Die Analyse der Produkte, die nach der oben beschriebenen 1. und 2. Darstellung erhalten waren, gaben folgende Resultate:

1) 0,1075 Grm. der Substanz gaben 0,296 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O .

2) 0,1773 Grm. der Substanz gaben 0,4858 Grm. CO_2 und 0,1930 Grm. H_2O .

In Procenten:

Berechnet	Gefunden.	
für $\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}$.	1.	2.
C = 71,74	75,03	74,72
H = 10,87	11,83	12,09

Die Analysen entsprechen also nicht der Aetherverbindung, obwohl das Produkt einen eigenthümlichen Geruch nach Essigäthern ungesättigter Alkohole hat. In Folge dessen habe ich das Produkt wieder fractionirt und die Fraction 185° — 195° analysirt:

0,1583 Grm. der Substanz gaben 0,441 Grm. CO_2 und 0,1705 Grm. H_2O .

In Procenten:

Berechn. für $\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}$.	Gefunden.
C = 71,74	75,97
H = 10,87	11,96

Diese Zahlen harmoniren auch nicht mit der für die Aetherverbindung berechneten.

Solche negative Resultate liessen an dem Vorhandensein des Hydroxyls der ursprünglichen Verbindung zweifeln und

führten uns auf den Gedanken, wir hätten es möglicher Weise zu thun mit Dibutylketon (Valeron), welches nach Schmidt¹⁾ eine Siedetemperatur hat, die sehr nahe dem Siedepunkt unseres Produktes liegt, nämlich 181°—182°. — Zur Vergleichung der Eigenschaften der von mir untersuchten Substanz mit dem genannten Keton habe ich letzteres aus valeriansaurem Kalk dargestellt. Aber die hierbei resultirende Verbindung hatte mit unserem Produkte keine Aehnlichkeit.

Zum weiteren Vergleich des Produktes mit dem Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols wurde die Darstellung derselben auf folgende Weise ausgeführt. In einer Aetherlösung des Allyldimethylcarbinols wurde Natrium gelöst und mit Jodisopropyl behandelt. Die erhaltene Verbindung hatte aber wieder eine ganz andere Siedetemperatur und keine Aehnlichkeit mit unserem Produkte.

Oxydation des Produktes. Die Oxydation des Produktes wurde sowohl mittelst übermangansauren Kalis, als auch mittelst eines Gemisches von dichromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt.

Auf 26 Grm. der Substanz wurden 58 Grm. MnKO_4 und 1600 Grm. H_2O genommen. Die wässerige Lösung des Chamäleons wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, darauf das Produkt zugegossen, und das Ganze während zwei Tage stehen gelassen. Der hierbei gebildete Bodensatz von MnO_2 wurde abfiltrirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde eine geringe Menge der durch das Oxydiren unveränderten Substanz wieder erhalten. Eine weitere Portion von dem unveränderten Produkte wurde auch aus der beim Abdestilliren des Filtrats erhaltenen öligen Flüssigkeit gewonnen. Der Rückstand von der eben erwähnten Destillation wurde mit Schwefelsäure behandelt und weiter destillirt. Die im Destillat erhaltenen flüchtigen Säuren wurden mit kohlsaurem Silber neutralisirt. Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 5, 600.

374 Dieff: Ueber eine bei der Darstellung des

1. Ausscheidung:

0,2125 Grm. des Salzes gaben 0,115 Grm. Ag, entspr. 54,11% Ag.

2. Ausscheidung:

1) 0,2624 Grm. des Salzes gaben 0,1621 Grm. Ag, entspr. 61,77% Ag.

2) 0,3430 „ „ „ „ 0,2110 „ „ „ 61,52 „ „

3. Ausscheidung:

0,2080 Grm. des Salzes gaben 0,1265 Grm. Ag, entspr. 60,81% Ag.

Buttersaures Silber enthält 55,38% Ag.

Essigsäures „ „ 64,67 „ „

Aus dem Rückstand von der Destillation wurde durch Aether eine sehr kleine Menge einer syrupartigen Säure ausgezogen, welche schlecht krystallisirende Salze gab und darum nicht analysirt werden konnte.

Zur Oxydation mittelst Chromsäuregemisch wurden in einen Kolben 23 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 40 Grm. H_2SO_4 , 70 Grm. H_2O und 14 Grm. des Produktes gebracht und vier Tage stehen gelassen. Die Reaction begann sogleich nach dem Zugießen des Produktes unter Kohlensäureentwicklung. Die Produkte der Reaction wurden mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen, wobei sammt einem saurem wässerigem Destillat circa 7 Grm. des unveränderten Produktes erhalten wurden. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisirt, auf freiem Feuer eingengt, mit Schwefelsäure zersetzt und wieder abdestillirt. Die im letzteren Destillate erhaltenen flüchtigen Säuren wurden in Silbersalze übergeführt. — Das in der ersten Ausscheidung enthaltene Silbersalz, welches nach der Oxydation mit Chamäleon wahrscheinlich Buttersäure enthalten müsste, wurde in Calciumsalze übergeführt; doch wegen Mangel an Calciumsalz konnte ich nicht durch Krystallwasserbestimmung die Natur der sich hier bildenden Buttersäure (ob Sie Normale oder Iso-säure darstellt) ermitteln.

Die Analysen des Calciumsalzes und des Silbersalzes der zweiten Ausscheidung ergaben folgende Resultate:

0,079 Grm. des Calciumsalzes gaben 0,535 Grm. $CaSO_4$, entspr. 19,91% Ca.

Nach der Theorie berechnen sich für $(C_4H_7O_2)_2Ca$ 18,69% Ca.

„ „ „ „ „ „ $(C_2H_3O_2)_2Ca$ 25,19 „ „

Allyldimethylcarbinols als Nebenprod. erhalt. Subst. 375

0,3952 Grm. des Silbersalzes gaben 0,238 Grm. Ag, entsprechend 60,22 % Ag.

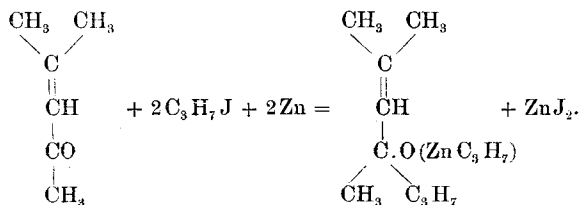
Es berechnen sich für die Formel $C_4H_7O_2Ag$ 55,38 % Ag.

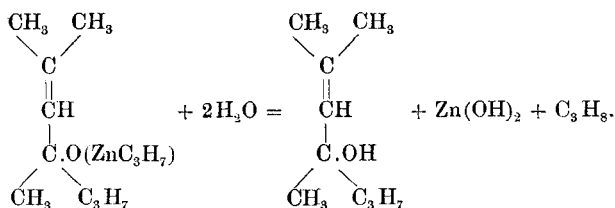
„ „ „ „ „ „ $C_2H_3O_2Ag$ 64,67 „ „

Der durch Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene Rückstand wurde mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers erhielt man eine syrupartige Säure, welche als Bariumsalz analysirt wurde. Diese Analyse gab mir jedoch keine bestimmten Resultate.

Zur Erklärung der Bildungsweise des Produktes war es natürlich sehr wichtig, festzustellen, aus welchen der bei der Reaction angewandten Substanzen sich dasselbe gebildet, da hierdurch die Frage über die Zusammensetzung und die Natur desselben eine weitere Erklärung gefunden hätte. Zu diesem Zwecke sind von mir folgende Versuche angestellt worden.

Reaction des Jodisopropyls und Zinks auf Aceton. Es wurde bereits angeführt, dass bei dem Darstellungsprocesse des Allyldimethylcarbinols von jenem Produkte in dem Falle mehr erhalten wurde, wenn Jodallyl als Beimischung mehr Jodisopropyl enthielt. In Folge dessen wurde anfangs vorausgesetzt, dass das fragliche Produkt möglicher Weise auf Kosten des Acetons und des Jodisopropyls sich bildet. Die Möglichkeit einer Bildung von $C_9H_{18}O$ ist wahrscheinlich, wenn wir annehmen, dass Aceton sich zuerst zu Mesityloxyd condensirt und diese Verbindung dann als solche mit Jodisopropyl auf Zink nach der folgenden Gleichung reagirt:



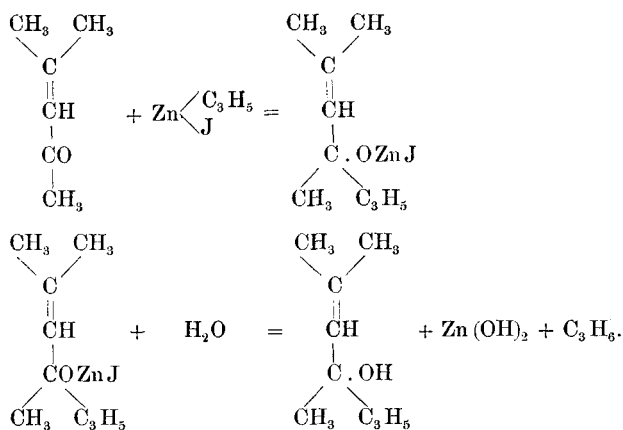


Eine Mischung von gleichen Molekülen des Acetons und Jodisopropyls wurde auf getrocknetes Zink unter Abkühlung getropft; sobald das Gemisch hinzugesetzt war, wurde der Inhalt der Retorte erwärmt. — Während der Reaction wurde eine Gasentwicklung beobachtet (wahrscheinlich ein Gemisch von Propylen mit Propan). Nachdem die Reaction zu Ende war, wurde der Inhalt der Retorte mit Wasser zersetzt und abdestillirt. — Die auf dem Destillate schwimmende ölige Flüssigkeit wurde von der wässerigen abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Substanz siedete bei einer Temperatur nicht über 150°. Die Hauptportion destillirte bei 125°—135° und enthielt Mesityloxyd; die anderen Portionen bestanden aus unverändertem Aceton und wahrscheinlich aus einem Gemisch von Mesityloxyd mit kleinen Mengen Phoron.

Bei dieser Reaction wurde also nur Aceton condensirt. Eine solche Erscheinung wurde schon von Pawlow¹⁾ bei der Einwirkung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf Aceton beobachtet.

Reaction des Jodallyls und Zinks auf Mesityloxyd. Da bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols auch das Mesityloxyd sich bilden kann, so wurde von mir die Einwirkung des Jodallyls und Zinks auf Mesityloxyd studirt, um die Frage zu entscheiden, ob das bei dieser Reaction resultirende Produkt mit dem von mir untersuchten identisch sei. In dem Falle, wenn die eben erwähnten Produkte wirklich identisch wären, müssen wir dem von mir untersuchten Produkt die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ zuschreiben, wie man aus der folgenden Gleichung ersieht:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 130.



Die Reaction wurde ebenso wie bei der oben angegebenen Einwirkung von $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ und Zn auf Aceton ausgeführt. Die hier erhaltenen Produkte bestanden aus Diallyl und unverändertem Mesityloxyd mit einer Beimischung von geringen Mengen eines hoch siedenden Productes, wahrscheinlich des Phorons. Das von mir untersuchte Product habe ich aber auch bei dieser Reaction nicht erhalten.

Reaction des Jodallyls, Jodisopropyls und Zinks auf Aceton. Diese Reaction wurde ausgeführt, um sich zu versichern, ob mein Product wirklich bei der Reaction der eben angegebenen Ingredienzen erzeugt werde. Zu dieser Reaction wurden gleiche Moleküle des Jodallyls und Jodisopropyls und zwei Moleküle des Acetons genommen. Hierbei wurde neben Allyldimethylcarbinol eine Substanz erhalten, welche mit meinem Produkte identisch ist.

Einwirkung des Zinks auf Allyldimethylcarbinol allein und auf ein Gemisch des letzteren mit Jodisopropyl. Um die Frage zu entscheiden, ob durch die Reaction des Jodallyls, Jodisopropyls und Zinks auf Aceton die von mir untersuchte Substanz unmittelbar aus den Ingredienzen entsteht, oder ob hier die Bildung von Allyldimethylcarbinol vorangeht, und dann auf das letztere eins von den angewandten Ingredienzen wirkt, unternahm ich folgende Versuche:

378 Dieff: Ueber eine bei der Darstellung des

1. Durch Einwirkung von Zink auf Allyldimethylcarbinol beim Erwärmen in einem Wasserbade wurde keine Reaction beobachtet; das Carbinol erfuhr keine Veränderung.

2. Zu dem zweiten Versuche wurde eine Mischung von 30 Grm. Allyldimethylcarbinol mit 50 Grm. Jodisopropyl zu getrocknetem Zink unter Abkühlung tropfenweise gebracht. Die Reaction ging mit Energie vor sich, und es entwickelte sich ein Gas (wahrscheinlich aus einem Gemische von Propylen und Propan bestehend). Nach 24stündigem Stehen wurde die Mischung mit Wasser zersetzt, wobei eine geringe Wärmeentwicklung zu beobachten war, und dann abdestillirt. Die ölige Flüssigkeit wurde vom wässrigen Destillat abgehoben, durch Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Anfangs ging Allyldimethylcarbinol über, nachher stieg das Thermometer rasch bis 160° . Die Portion mit dem Siedep. 160° — 185° gab bei wiederholtem Fractioniren ein Hauptprodukt vom Siedepunkte 173° — 179° , welches den charakteristischen Geruch meines Produktes hatte. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1098 Grm. der Substanz gaben 0,314 Grm. CO_2 und 0,1365 Grm. H_2O .

In Procenten:

C	77,99
H	13,81

Bei wiederholtem Fractioniren dieser letzteren Flüssigkeit wurde eine Portion mit dem Siedepunkte 174° — 178° isolirt. Die Analyse dieser Portion ergab folgende Resultate:

0,1605 Grm. der Subst. gaben 0,454 Grm. CO_2 u. 0,191 Grm. H_2O .

In Procenten:

C	77,14
H	13,22

Die hier gewonnenen Resultate stimmen also sehr gut mit den Zahlen, welche als Mittelwerthe bei der Analyse des von mir untersuchten Produktes erhalten waren:

C	77,37
H	13,40

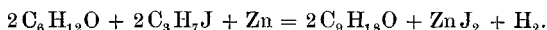
Nach Feststellung dieser Thatsachen kann es kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass die von mir untersuchte Sub-

stanz, welche bei der Darstellung von Allyldimethylcarbinol als Nebenprodukt gewonnen wird, nur in dem Falle sich bilden kann, wenn auf das bereits fertige Allyldimethylcarbinol selbständig Jodisopropyl in Gegenwart von Zink wirkt.

Ich habe noch die Synthese des Produktes nach einer Methode versucht, die der Methode von Eltekoff¹⁾ und Lermontow²⁾ analog ist, und zwar durch Einwirkung von Jodisopropyl auf Allyldimethylcarbinol bei Gegenwart von Zinkoxyd, Kalk oder Bariumoxyd, aber keine Resultate, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen im Wasserbade (mit Kalk wurde sogar bis 140° erwärmt) erhalten.

Nach der vorliegenden Untersuchung kann auf Grund der bei den Analysen erhaltenen Zahlen, und hauptsächlich der Dampfdichtebestimmung, für das von mir untersuchte Produkt die Zusammensetzung: $C_9H_{18}O$ als erwiesen angenommen werden. Die Resultate der optischen Untersuchungen, sowie das Verhalten gegen Brom und Phosphorchlorid zeigen, dass die fragliche Substanz eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufweist und Hydroxyl enthält, dass sie folglich einen ungesättigten einatomigen Alkohol vorstellt. Was dagegen das anormale Verhalten des Produktes gegen Essigsäureanhydrid betrifft, so muss dieses noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden.

Der Bildungsprozess meines Produktes durch Einwirkung des Jodisopropyls auf Allyldimethylcarbinol bei Gegenwart von Zink wird durch folgende Gleichung erklärt:



Diese Reaction ist, wie ersichtlich, vollkommen analog mit derjenigen, welche von Zincke für die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe beobachtet wurde.

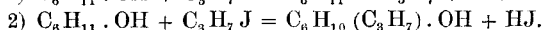
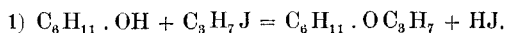
Was nun die Reihenfolge der Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente aus dem Jodisopropyl und Allyldimethylcarbinol anlangt, so kann man nur zwei Fälle als wahrschein-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 412.

²⁾ Das. **11**, 413 u. 1255.

lich annehmen, wenn man keine Umlagerung zulassen will:

1) Entweder nimmt das Jod des Jodisopropyls ein Atom Wasserstoff vom Hydroxyl oder 2) vom Radical des Allyldimethylcarbinols:



Im ersteren Falle muss sich ein Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols bilden, im zweiten ein Alkohol: Isopropyl-Allyldimethylcarbinol.

Eine von mir ausgeführte Synthese vom Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols schliesst aber völlig die Identität meines Produktes mit diesem Aether aus, folglich muss ich annehmen, dass die Bildung dieses Produktes nach der zweiten Gleichung erfolgt. Wenn nun, wie oben gesagt, eine Umlagerung überhaupt nicht zulässig erscheint, so muss den obigen Betrachtungen gemäss mein Produkt alkoholischer Natur sein.

Um diese letzte Frage endgiltig zu entscheiden, sind in dem hiesigen Laboratorium bereits Versuche im Gange.

13. Ueber einen aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$.

von

Woldemar Nikolsky und Alexander Saytzeff.

Vor vier Jahren wurde von uns eine vorläufige Mittheilung¹⁾ über die Darstellung von zwei Kohlenwasserstoffen: C_6H_{10} und $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ aus Allyldimethylcarbinol gemacht. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die sich unserer Untersuchung entgegenstellten, können wir auch gegenwärtig nur einen Theil der Resultate ausführlich mittheilen.

Die eben genannten zwei Kohlenwasserstoffe wurden von uns zuerst gewonnen durch etwa siebentägiges Erwärmen gleicher Volume des Allyldimethylcarbinols und verdünnter

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2152.

aus Allyldimethylcarbinol gewonn. Kohlenwasserstoff. 381

Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Zur Bereitung des zu dieser Reaction dienenden Gemisches wurden gleiche Volume Wasser und Allyldimethylcarbinol genommen und dazu so viel concentrirte Schwefelsäure gegossen, das zwei Tropfen derselben auf 1 Grm. Alkohol kamen. Die durch Erwärmen gebildeten Kohlenwasserstoffe wurden durch Fractioniren gewonnen. Den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhielten wir aus der Portion von dem Siedepunkte unter 100° , den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ aus der Fraction von der Siedetemperatur $180^\circ - 210^\circ$.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ und suchten zuerst nach den für die Bildung desselben günstigsten Bedingungen.

Die concentrirte Schwefelsäure von 64° Beaumé reagirt auf Allyldimethylcarbinol sogar bei Abkühlung mit grosser Energie. Der Alkohol löst sich anfangs in der Säure, und nach kurzer Zeit scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus. Die letztere siedet grösstentheils bei einer 200° überschreitenden Temperatur; daraus schlossen wir, dass unter solchen Bedingungen complicirtere Polymere des Körpers: C_6H_{10} , als $C_{12}H_{20}$ erhalten werden. Man bekommt eine grössere Menge des Kohlenwasserstoffs: $C_{12}H_{20}$, und viel weniger des hoch siedenden Produktes, wenn man die Schwefelsäure nach und nach mit Wasser verdünnt. Jedoch hat diese grössere Ausbeute des $C_{12}H_{20}$ bei zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure ihre Grenzen, weil, wenn man sehr verdünnte Schwefelsäure nimmt, als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff: C_6H_{10} entsteht. Wir haben dem Gesagten hinzuzufügen, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf Allyldimethylcarbinol ohne Erwärmung nur bei concentrirter Säure vor sich geht; verdünnt man aber die Säure mit Wasser, so ist Erwärmen nothwendig. Der Wärmegrad beeinflusst ungemein die Ausbeute an den verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Nimmt man so verdünnte Säure, wie sie bei der erwähnten ersten Untersuchung angewandt war, so erhält man bei kurzem Erwärmen bis auf 100° vorwiegend den Körper: C_6H_{10} . Steigt die Temperatur von 120° bis 150° , so erhält man die Verbindung: $C_{12}H_{20}$.

Zur Darstellung des letzteren benutzten wir eine Methode, welche vorläufig als die vortheilhafteste erschien und einige Aehnlichkeit mit dem von Butlerow¹⁾ zur Darstellung des Diisobutylens aus Trimethylcarbinol vorgeschlagenen Verfahren hat. Ein Volum Allyldimethylcarbinol wurde mit 2 Vol. Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. H_2SO_4 und 1 Gew.-Thl. Wasser) in einer zugeschmolzenen Röhre bis 100° erhitzt, bis die obere Schicht des Carbinols nicht mehr an Umfang abnahm, wozu ca. drei Tage genühten. Die ölige Flüssigkeit wird dann von der Säure abgehoben, mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Obgleich die Flüssigkeit schon bei der Temperatur von 100° zu sieden beginnt, geht doch nur eine kleine Menge der Substanz zwischen 100° und 180° über. Die Hauptportion siedet bei 180° — 220° . Durch Fractioniren dieser Portion wird leicht eine Fraction vom Siedepunkte 194° — 199° als Hauptprodukt erhalten; sie ist aber nicht der reine Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. Die Analyse zeigte, dass diese Portion als Beimischung noch eine Sauerstoffverbindung enthält. Zur Gewinnung eines ganz reinen, sauerstofffreien Produktes konnte Natrium nicht angewandt werden, weil das letztere mit Energie auf den Kohlenwasserstoff reagirt und ein harzartiges Produkt bildet. Nach einigen Versuchen haben wir durch wasserfreie Phosphorsäure den ganz reinen Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_{20}$ dargestellt, obgleich das Phosphorsäureanhydrid durch Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs einen grossen Verlust daran bewirkt. Die Portion von der Siedetemperatur 194° — 199° wird mit einer kleinen Menge des Anhydrids geschüttelt und stehen gelassen, bis das letztere zu Boden fällt. Die abgegossene Flüssigkeit ergab durch Fractioniren ein Produkt von dem Siedepunkt 196° — 198° . (Bei der Siedepunktbestimmung befand sich das Thermometer ganz im Dampf; der auf 0° reducirte Barometerstand war 757,7 Mm.) Von diesem Produkte wird nicht mehr als 20 pCt. der berechneten Menge erhalten.

Die Verbrennung der erhaltenen Substanz von zwei Dar-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **189**, 48.

aus Allyldimethylcarbinol gewonn. Kohlenwasserstoff. 383

stellungen wurde mit chromsaurem Blei und zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt und ergab folgende Resultate:

- 1) 0,18 Grm. der Substanz der ersten Darstellung gaben 0,5755 Grm. CO_2 und 0,202 Grm. H_2O .
- 2) 0,13 Grm. der Substanz der ersten Darstellung gaben 0,4155 Grm. CO_2 und 0,146 Grm. H_2O .
- 3) 0,103 Grm. der Substanz der zweiten Darstellung gaben 0,3315 Grm. CO_2 und 0,117 Grm. H_2O .

In Procenten:

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C	144	87,80	87,19	87,17	87,77
H	20	12,20	12,46	12,47	12,62
	164	100,00			

Zur Moleculargewichtsbestimmung dieses Kohlenwasserstoffs wurde die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann in Anilindampf ausgeführt, und folgende Zahlen erhalten:

Gewicht der Substanz	0,0745 Grm.
Dampfvolum bei $184,5^\circ$	83,5 Ccm.
Barometerstand auf 0° reducirt	759,5 Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparate	608,0 „
Spannkraft d. Quecksilberdampfes bei $184,5^\circ$	12,7 „

Daraus berechnet sich:

	Versuch.	Theorie.
Dampfdichte auf Luft bezogen	5,55	5,67
„ „ Wasserstoff bezogen	80,25	82,00

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, bei starkem Abkühlen nicht fest werdende Flüssigkeit; sie riecht etwas nach Terpentinöl. Ihr Siedepunkt liegt ungefähr bei 197° . Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie ist leichter als Wasser. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0040 Grm.
„ „ $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ „ 0°	1,7095 „
„ „ „ „ 21°	1,6805 „
Spec. Gewicht bei 0°	0,8530 „
Spec. Gew. bei 21° , auf Wasser von 0° bezogen	0,8385 „
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 21°	0,00082 „

Zur Prüfung des Verhaltens des Kohlenwasserstoffs gegen Brom wurde auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffs etwas mehr als sechs Atome Brom verwandt. Beim Eintröpfeln des Broms in die ätherische Lösung des Körpers: $C_{12}H_{20}$ ging die Reaction mit Energie vor sich. Die Lösung absorbirte begierig Brom, und die Farbe desselben verschwand fast bis zum letzten Tropfen. Die röthliche Flüssigkeit wurde im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk gestellt. Hier hat sich die Lösung anfangs entfärbt, aber beim Verdunsten des Aethers zeigte die Flüssigkeit mehr und mehr eine braune Färbung an und entwickelte soviel Bromwasserstoff, dass von einer Bestimmung des gebundenen Broms keine Rede sein konnte.

Ueber das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen trocknen Chlorwasserstoff erhielten wir leider keine bestimmten Resultate. Die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde mit trockenem Chlorwasserstoff unter Abkühlung gesättigt, hat aber beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk so viel Salzsäure entwickelt, dass die zurückgebliebene Menge des Kohlenwasserstoffs geringer war, als die zur Reaction genommene.

Nach diesen misslungenen Versuchen haben wir rauchende Chlorwasserstoffsäure auf den Kohlenwasserstoff einwirken lassen. Das Gemisch beider wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° zwei Tage erhitzt. Das nach Terpentinöl riechende Produkt wurde mit schwacher Sodalösung und Wasser gewaschen, durch ganz trocknes Filter filtrirt und eine lange Zeit über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- 1) 0,1495 Grm. der Subst. gaben 0,3825 Grm. CO_2 u. 0,139 Grm. H_2O .
- 2) 0,2105 " " " " 0,1285 " AgCl.
- 3) 0,4240 " " " " 0,2640 " "

In Procenten:

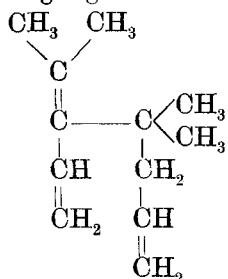
Berechnet		Gefunden.		
für $C_{12}H_{20} \cdot HCl$.		1.	2.	3.
C	144 71,82	69,73	—	—
H	21 10,48	10,32	—	—
Cl	35,5 17,70	—	15,10	15,40
	200,5 100,00			

aus Allyldimethylcarbinol gewonn. Kohlenwasserstoff. 385

Nach diesen Analysen glauben wir schliessen zu können, dass die Substanz die Verbindung von $C_{12}H_{20}$ mit einem Moleküle Chlorwasserstoff ist. Der geringere Gehalt an C, H und Cl im Vergleich mit der nach der Formel $C_{12}H_{21}Cl$ berechneten Quantität hängt wahrscheinlich von einer Beimischung einer Sauerstoffverbindung ab, welche durch Einwirkung von Wasser auf das Chlorid, $C_{12}H_{21}Cl$, entstanden sein mag.

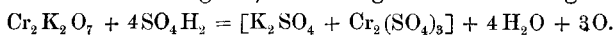
Zur Ermittlung der Constitution des Kohlenwasserstoffs, $C_{12}H_{20}$, studirten wir sein Verhalten zu Chromsäuregemisch.

Bei der Berechnung der Quantität des dichromsauren Kalis haben wir folgende wahrscheinliche Constitutionsformel für $C_{12}H_{20}$ zu Grunde gelegt:



Diese Formel haben wir in der Voraussetzung acceptirt, dass die Bildung unseres Kohlenwasserstoffs analog sei dem Bildungsprocess des Diisobutylens aus Trimethylcarbinol, wie er durch A. Butlerow¹⁾ klargelegt wurde.

Da wir eine Oxydation des $C_{12}H_{20}$ an der Stelle zweier doppelter Bindungen in den Gruppen $CH=CH_2$ erzielen wollten, so nahmen wir zur Reaction soviel Dichromat, dass auf ein Molekül $C_{12}H_{20}$ zehn Atome Sauerstoff kamen, wobei wir berücksichtigten, dass ein Molekül $Cr_2K_2O_7$ drei Atome Sauerstoff abgibt, nach folgender Gleichung:



Von Schwefelsäure wurde ein geringer Ueberschuss angewandt.

Mit den 8proc. oder 10proc. Lösungen des dichrom-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 63.

sauren Kalis reagirt $C_{12}H_{20}$ sehr schwer, und der Haupttheil des letzteren blieb sogar beim Erwärmen unverändert. Umgekehrt, bei concentrirten Lösungen oxydirt sich der Kohlenwasserstoff beinahe vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir haben uns schon durch die vorläufigen Versuche überzeugt, dass die Hauptprodukte der Oxydation wie bei verdünnten, so auch bei concentrirten Lösungen gleich sind, in Folge dessen haben wir die concentrirten Lösungen vorgezogen.

Das dichromsaure Kali wurde in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst und Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch wurde mit Eis abgekühlt und dann der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ zugegossen. Die ersten 24 Stunden wurde die Mischung unter Abkühlung mit Eiswasser stehen gelassen, nachher bei gewöhnlicher Temperatur, und zuletzt in die Nähe eines warmen Ofens gestellt. Die Reaction tritt bald nach Eingiessen von $C_{12}H_{20}$ ein und wird angezeigt durch Entwicklung von Kohlensäure und Bräunung des Gemisches. Am Ende der Reaction färbt sich das Gemisch grün und entwickelt keine Kohlensäure mehr. Die Reaction dauert ungefähr fünf bis sieben Tage.

Zur Ausscheidung der flüchtigen Produkte wurde das Gemisch mit Wasser stark verdünnt und einige Male (wenn die Quantität des gewonnenen $C_{12}H_{20}$ gross ist) abdestillirt. Das erste saure Destillat sammt der öligen Flüssigkeit wurde mit Soda behandelt und wieder abdestillirt, bis ölige Tropfen übergehen. Diese ölige Flüssigkeit erwies sich als unveränderter Kohlenwasserstoff. Aus der wässrigen Lösung wurde durch Pottasche und wiederholtes Destilliren eine kleine Menge Aceton isolirt, dessen Gegenwart durch den charakteristischen Geruch, durch den Siedepunkt und seine krystallinische Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natrium constatirt wurde.

Die von Aceton befreite und mit Soda gesättigte Säure des Destillates wurde mit den übrigen sauren Destillaten (wenn solche vorhanden waren) gesammelt, mit Soda gesättigt und abgedampft, nachher mit Schwefelsäure zersetzt, wieder abdestillirt und die Säuren durch fractionirtes Neu-

aus Allyldimethylcarbinol gewonn. Kohlenwasserstoff. 387

tralisiren, nach Liebig, isolirt. Die Natur der Säuren wurde durch Analysen der Barium- und Silbersalze bestimmt. Die Bariumsalze wurden vor der Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse der Barytsalze aus dem Destillat:

1) 0,648 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,447 Grm. CO₂, 0,191 Grm. H₂O und 0,4635 Grm. BaCO₃. Nach dem Glühen des BaCO₃ mit Schwefelsäure bekamen wir 0,547 Grm. BaSO₄. Addirt man die berechnete Quantität der CO₂ aus BaCO₃ zu der bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO₂, so erhält man 0,5505 Grm. CO₂.

2) 0,5885 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,498 Grm. BaSO₄.

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.	
	für (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Ba.	für (C ₃ H ₅ O ₂) ₂ Ba.	1.	2.
C	18,82	25,44	23,17	—
H	2,35	3,53	3,27	—
Ba	53,72	48,41	49,74 (49,64) ¹⁾	49,76

Analyse des Barytsalzes aus dem Rückstande:

1) 0,609 Grm. des Salzes gaben 0,5355 Grm. BaSO₄.

2) 0,5325 „ „ „ „ 0,4660 „ „

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.	
	für (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Ba.	für (C ₃ H ₅ O ₂) ₂ Ba.	1.	2.
Ba	53,72	48,41	51,7	51,45

Diese Resultate führen zu dem Schlusse, dass beim Oxydiren des Kohlenwasserstoffs C₁₂H₂₀ Essigsäure und Propionsäure entstehen. Die folgenden Analysen der Silbersalze bestätigen dies.

Analyse des Silbersalzes aus dem Destillate:

1. Ausscheidung: 0,285 Grm. des Salzes gaben 0,1715 Grm. Ag.

2. „ 0,395 „ „ „ „ 0,2405 „ „

3. „ 0,216 „ „ „ „ 0,1330 „ „

4. „ 0,3975 „ „ „ „ 0,2475 „ „

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.			
	für C ₃ H ₅ O ₂ Ag.	für C ₂ H ₃ O ₂ Ag.	1.	2.	3.	3.
Ag	59,66	64,67	60,17	60,93	61,57	62,26

¹⁾ Die eingeklammerte Zahl ist aus dem BaSO₄ berechnet.

Analyse des Silbersalzes aus dem Rückstande:

1. Ausscheidung:	0,7235	Grm. des Salzes	gaben	0,4585	Grm. Ag.		
2. " "	0,5085	" " " "	" "	0,3250	" "	" "	
3. " "	0,2520	" " " "	" "	0,1620	" "	" "	
4. " "	0,2525	" " " "	" "	0,1630	" "	" "	

In Procenten:

Berechnet		Gefunden.			
für $C_2H_3O_2Ag$.	für $C_3H_5O_2Ag$.	1.	2.	3.	4.
Ag 64,67	59,66	63,37	63,91	64,28	64,55

Zur Isolirung der nicht-flüchtigen Produkte wurde der von flüchtigen Verbindungen befreite Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers blieb eine solche Menge der Säure von Syrupsconsistenz zurück, dass man sie nach unserer Meinung als Hauptprodukt der Oxydation des $C_{12}H_{20}$ ansehen musste. Die Säure wurde von harzartigen und Chromoxyd-Verbindungen in folgender Weise gereinigt. Durch Filtriren wurde die in Wasser leicht lösliche Säure von harzigen Produkten getrennt und dann mit Ammoniak erwärmt bis zur Entfernung des letzteren. Man erhielt dabei einen Bodensatz von Chromoxydverbindungen. Die Flüssigkeit wird von diesen abfiltrirt, mit Schwefelsäure zersetzt, mit Aether ausgezogen, in Bleisalz übergeführt, und durch Schwefelwasserstoff die Säure abgeschieden, welche man so ganz farblos gewinnt. Die wässrige Lösung der letzteren wurde durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt und in einer evacuirten Glocke über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die reine Säure ist eine syrupartige farblose Flüssigkeit. Sie krystallisirt nicht, auch nicht nach langem Stehen im Exsiccator und Abkühlen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Alle ihre von uns bisher dargestellten Salze, namentlich die des K, Na, NH_4 , Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb und Ag sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren aber schwierig aus letzterem und konnten daher nicht rein dargestellt werden. Einige Salze sind in Alkohol löslich, aber krystallisiren aus letzterem nicht besser, als aus Wasser. Dies hatte zur Folge, dass wir die Zusammensetzung der

untersuchten Säure nicht sicher feststellen konnten, obgleich wir über 20 Analysen der Säure und ihrer Salze angestellt haben. Die bisher erhaltenen Resultate stimmen am besten mit einer Zusammensetzung, welche durch die beiden Formeln $C_{10}H_{16}O_6$ und $C_{10}H_{14}O_8$ ausgedrückt wird. Um nun die Frage zu entscheiden, welcher dieser beiden Formeln die Zusammensetzung der oben genannten Säure wirklich entspricht, wurden neue Untersuchungen über die Umwandlungen der Säure vorgenommen und nach neuen besseren Methoden zur Darstellung ihrer Salze in reinem Zustande gesucht.

Eine detaillirte Beschreibung der nicht-flüchtigen, durch Oxydation erhaltenen Säure und ihrer Salze werden wir am Schlusse der eben erwähnten Untersuchungen geben.

14. Untersuchungen über einen aus Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{18}$;

von

Sergius Reformatsky.

Die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{18}$ wurde schon angezeigt in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ von A. Saytzeff und W. Nikolsky, welche diesen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Allyldipropylcarbinol erhalten hatten. Auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff unternahm ich die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs. Meine Aufgabe bestand darin, die Bedingungen für die grösste Ausbeute des genannten Kohlenwasserstoffs zu finden und seine physikalischen, sowie chemischen Eigenschaften festzustellen.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$.

Zu diesem Zwecke wurde anfangs Allyldipropylcarbinol bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefel-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2152.

390 Reformatsky: Untersuchungen über einen aus

säure behandelt; nach einiger Zeit färbte sich die obere ölige Schicht schwarzbraun. Letztere wurde abgeschieden, gewaschen und getrocknet. Beim Destilliren ging das Produkt oberhalb 200° über, was auf eine Polymerisirung hindeutete.

Bei dem zweiten Versuche wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure angewandt; in diesem Falle musste erwärmt werden, da bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Theil des Alkohols in Reaction trat. Bei der Destillation des öligen Produktes resultirte nämlich in erheblicher Menge eine gegen 190° siedende Fraction, welche fast dieselbe Siedetemperatur wie Allyldipropylcarbinol (192°) hat. Zur Reaction wurden 20 Grm. des Carbinols mit einem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure in einer Röhre ca. 10 Stunden lang auf 110° erwärmt. Dabei änderte sich das Volum der Flüssigkeiten fast gar nicht, und bei dem Oeffnen der Röhre war kein Druck vorhanden. Die obere gelbliche, ölige Schicht wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei man zwei Fractionen gewann: 1) 14 Grm. bis 180° und 2) 4 Grm. bei höherer Siedetemperatur.

Bei dem dritten Versuche war die Schwefelsäure mit dem gleichen Gewichte Wasser gemischt. Dabei wurden aus 20 Grm. Alkohol nach 10stündigem Erwärmen auf 110° 16 Grm. erhalten, die bis 180° übergingen. Nach stärkerem Erhitzen des Gemisches auf 150° verminderte sich die Ausbeute auf 1 Grm.

Beim letzten Versuche erhitzte ich nur bis 130° ; die Concentration der Schwefelsäure war dieselbe wie beim vorigen Versuche; hier war die Ausbeute am grössten: aus 20 Grm. Carbinol erhielt ich über 17 Grm. einer Substanz, welche bis 180° überdestillirte.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$ in reinem Zustande.

Bei der ersten Destillation wurde schon bemerkt, dass der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 160° — 170° überging. Von 28 Grm. des rohen Materials destillirten (über Natrium) innerhalb dieser Grenzen 23 Grm. Da bei der

Destillation zuerst eine trübe Flüssigkeit übergang, wurde diese ganze Portion von Neuem über Natrium auf einem Sandbade mit umgekehrtem Kühler, im Verlauf von ungefähr 15 Stunden, gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit stark schwarzbraun. Beim Destilliren fiel der Siedepunkt der Flüssigkeit, und es wurde eine Portion (14 Grm.) gesammelt, die von 157° — 166° siedete. Dann wurde diese Portion über einer geringen Quantität Phosphorsäureanhydrid destillirt, und eine Portion vom Siedepunkte 159° — 161° gesammelt.

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate:

- 1) 0,1179 Grm. der Subst. gaben 0,3607 Grm. CO_2 u. 0,1390 Grm. H_2O .
- 2) 0,2890 „ „ „ „ 0,8909 „ „ „ 0,3305 „ „

Berechnet.			Gefunden.	
			1.	2.
C_{10}	120	86,95	83,43	84,07
H_{18}	18	13,05	13,09	12,70
	138	100,00	96,52	96,77

Die Analysen der Portion, die höher als 161° siedete, ergaben einen noch kleineren Gehalt an Kohlenstoff.

Wegen der nicht befriedigenden Resultate wurde die Hauptportion wieder mit Natrium im Wasserbade erwärmt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur färbte sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Natrium schwarzbraun; es wurde zu dieser eine neue Portion mit dem Siedepunkte 160° — 170° zugegossen, mit Natrium behandelt und von der schwarzbraunen Masse abdestillirt; da aber hierbei immer noch trübe Tropfen zu bemerken waren, so wurde der Kohlenwasserstoff zum Gefrieren hingestellt. Bei der Destillation der von dem Erstarrten abgegossenen Flüssigkeit wurde eine Portion erhalten, die bei 155° — 158° siedete; diese wurde im Exsiccator getrocknet und analysirt.

0,1670 Grm. der Substanz gaben 0,5056 Grm. CO_2 und 0,1915 Grm. H_2O .

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	82,71
H_{18}	18	13,05	12,74
	138	100,00	95,45

Der Kohlenwasserstoff war also noch immer nicht rein;

392 Reformatsky: Untersuchungen über einen aus

weder durch Chlorcalcium, noch durch Phosphorsäure und Natrium konnte derselbe gereinigt werden. Auch durch Behandeln desselben mit starker Schwefelsäure wurde diese Absicht nicht erreicht; es trat vielmehr eine Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs ein.

Als eine neue Portion Allyldipropylcarbinol bereitet wurde, destillierte beim Fractioniren desselben ziemlich viel Flüssigkeit zwischen 155° und 160° über; diese Temperatur aber ist dem Siedepunkte des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$ sehr nahe. Die Bildung des letzteren bei der Synthese des Alkohols kann man aus folgendem Grunde voraussetzen: Bekannt ist, dass Chlorzink auf viele Sauerstoffverbindungen wasserentziehend wirkt; sehr wahrscheinlich ist, dass eine analoge Wirkung auch Jodzink ausübt; das letztere bildet sich aber, wie bekannt, bei der Darstellung des Allyldipropylcarbinols.

Die Analyse des zwischen 154° und 155° siedenden, zuvor mit Natrium behandelten Produktes gab keine befriedigenden Resultate.¹⁾

Weitere Versuche, den Kohlenwasserstoff mit Natrium bei hoher Temperatur zu reinigen, waren erfolglos. Die durch Rectificiren erhaltenen Produkte erwiesen sich sauerstoffhaltig.

Der Gedanke, dass die Substanz beim Destilliren Sauerstoff absorbire, bestätigt sich durch das Experiment. In einem Eudiometer mit Sauerstoff zusammengebracht, absorbirte die Substanz merkliche Mengen des Gases. Was für eine Verbindung dabei entsteht, ist nicht ermittelt worden.

Jetzt wurde der Kohlenwasserstoff wieder mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren bei 175° zwei Tage lang erhitzt, sodann in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt. Dazu wurden die Kölbchen noch vor dem Oeffnen der Röhren

¹⁾ 0,1615 Grm. der Substanz gaben 0,5005 Grm. CO_2 und 0,1885 Grm. H_2O .

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	84,52
H_{18}	18	13,05	12,96
	138	100,00	97,48

Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff. 393

mit Kohlensäure angefüllt und ausserdem zwei Röhren zum Zuschmelzen der reinsten Portionen des Destillates vorbereitet, in welchen unmittelbar zwei Portionen gesammelt wurden, welche bei 157° — 158° und bei 158° — 160° sieden.

Analyse beider Portionen:

- 1) 0,1930 Grm. der Subst. gaben 0,6095 Grm. CO_2 u. 0,2315 Grm. H_2O .
 2) 0,1500 „ „ „ „ 0,4780 „ „ „ 0,1790 „ „

Berechnet.			Gefunden.	
			1.	2.
C_{10}	120	86,95	86,13	86,90
H_{18}	18	13,05	13,32	13,25
	138	100,00	99,45	100,15

Jetzt kann schon kein Zweifel mehr sein an der Reinheit des Kohlenwasserstoffs; zudem wurde die Dampfdichte desselben nach Hofmann's Methode bestimmt:

Gewicht der Substanz	0,0655 Grm.
Volum des Dampfes	93,2 Ccm.
Barometerstand bei 0°	734 Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	494 „
„ „ „ „ „ „ 23°	100 „
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54 „

Hieraus wird die Dampfdichte 4,83 in Beziehung auf Luft gefunden (berechn. 4,78).

Der aus Allyldipropylcarbinol erhaltene Kohlenwasserstoff: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ist eine farblose Flüssigkeit, die ungefähr bei 158° siedet, von charakteristischem, den sog. Grenzkohlenwasserstoffen eigenem Geruch, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. An der Luft oxydirt sich der Kohlenwasserstoff rasch.

Bestimmung des specifischen Gewichts:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0050 Grm.	
„ „ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ „ 0°	1,5780 „	
„ „ „ „ 16°	1,5520 „	
„ „ „ „ 21°	1,5450 „	
Spec. Gewicht des $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ bei 0°	0,7870 „	} Das Wasser bei 0° .
„ „ „ „ „ 16°	0,7740 „	
„ „ „ „ „ 21°	0,7705 „	

394 Reformatsky: Untersuchungen über einen aus

Bereitung des Bromürs: $C_{10}H_{18}Br_4$.

Brom vereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoff, sogar bei starkem Abkühlen und in ätherischer Lösung, mit grösser Energie; besonders beim Zugiessen der ersten Hälfte des Broms ist die Reaction sehr heftig, später weniger. Um den Ueberschuss des Broms und Aethers zu entfernen, wurde das Bromür unter den Exsiccator im Vacuum über ungelöschten Kalk und Schwefelsäure gestellt.

Das Bromür stellt eine schwere, dicke Flüssigkeit dar, welche in Folge der Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff allmählich dunkel wird.

Zur Darstellung des Bromürs wurden genommen:

	I.	II.
Kohlenwasserstoff	1,7735 Grm.	1,0230 Grm.
Brom	4,5 "	2,5 "
Quantität des addirten Broms	4,0760 "	2,3665 "
Zur Bildung von $C_{10}H_{18}Br_4$ ist erforderlich Brom	4,1124 "	2,3721 "
1) 0,7870 Grm. des Bromürs gaben	1,2700 Grm. AgBr.	
2) 0,4205 " " " " "	0,6846 " "	

In Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
$Jn C_{10}H_{18}Br_4$	69,86 % Br	68,66	69,28
$Jn C_{10}H_{18}Br_2$	53,69 " "		

Hieraus muss man schliessen, dass die Zusammensetzung des Bromürs der Formel $C_{10}H_{18}Br_4$ entspricht.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

Zur Oxydation wurden auf 5 Grm. des Kohlenwasserstoffs 21 Grm. dichromsaures Kali und 33 Grm. Schwefelsäure angewandt, ersteres in 20proc. Lösung. Da die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich ging, so wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Mit den flüchtigen Säuren wurden im Destillat ca. 2 Grm. eines leichten gelblichen Oeles erhalten, welches nach Geruch und Siedepunkt veränderter Kohlenwasserstoff war. Die flüchtigen Säuren

Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff. 395

wurden durch fractionirte Neutralisation (nach Liebig) getrennt und in Silbersalze übergeführt.

Salze der Säuren aus dem Destillat.

1. Ausscheidung:

0,1695 Grm. des Salzes gaben 0,0990 Grm. Ag, entspr. 58,40 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,0860 Grm. des Salzes gaben 0,0505 Grm. Ag, entspr. 58,71 % Ag.

Salze der Säuren aus dem Rückstande:

1. Ausscheidung:

0,2610 Grm. des Salzes gaben 0,1558 Grm. Ag, entspr. 59,69 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,0890 Grm. des Salzes gaben 0,0555 Grm. Ag, entspr. 62,36 % Ag.

Berechnet

für $C_4H_7O_2Ag$	55,38 % Ag.
„ $C_3H_5O_2Ag$	59,66 „ „
„ $C_2H_3O_2Ag$	64,67 „ „

Bei dem zweiten Oxydationsversuche wurden auf 4 Grm. Kohlenwasserstoff 12 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 22 Grm. H_2SO_4 und 60 Grm. H_2O genommen. Zuerst wurde das Bleisalz bereitet, um zu erfahren, ob sich in der sauren Lösung Ameisensäure befindet; letztere fand sich nicht vor. Die sodann aus dem Bleisalz mit Schwefelsäure frei gemachten Säuren wurden in Silbersalze übergeführt.

Resultate der Analysen dieser Salze:

1. Ausscheidung:

0,1265 Grm. des Salzes gaben 0,0735 Grm. Ag, entspr. 58,10 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,1290 Grm. des Salzes gaben 0,0765 Grm. Ag, entspr. 59,30 % Ag.

3. Ausscheidung:

0,1090 Grm. des Salzes gaben 0,0675 Grm. Ag, entspr. 61,92 % Ag.

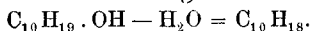
Berechnet

für $C_4H_7O_2Ag$	55,38 % Ag.
„ $C_3H_5O_2Ag$	59,66 „ „
„ $C_2H_3O_2Ag$	64,67 „ „

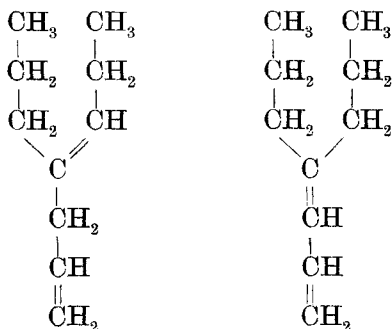
Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass durch Oxydation

396 Reformatsky: Untersuchungen über einen aus hauptsächlich Propion- und Buttersäure und theilweise Essigsäure entstehen.

Das Allyldipropylcarbinol hat folgende Constitutionsformel: $\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH} - \text{C}_3\text{H}_5$, welche sowohl aus der Synthese desselben, als auch aus den Untersuchungen der Produkte seiner Oxydation¹⁾ folgt. Der Kohlenwasserstoff wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diesen Alkohol erhalten, nach folgender Gleichung:



Man kann hierbei die Bildung von nur zwei Isomeren erwarten:



Durch Oxydation des zweiten Isomeren müsste man eigentlich Butyron erhalten, dasselbe fand sich aber nicht unter den Oxydationsprodukten; also wird die Constitution des Kohlenwasserstoffs nicht durch die zweite Formel ausgedrückt. Wenn wir aber die erste annehmen, so können wir leicht erklären, dass obige Oxydationsprodukte entstehen. Durch Oxydation des Propylidens: $\text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$ bildet sich Propionsäure, aus dem in Verbindung mit Kohlenstoff stehenden Propyl Buttersäure; das Allyl endlich liefert Essigsäure und Ameisensäure, welch' letztere durch weitere Oxydation zu Kohlensäure wird.

Optische Untersuchungen des Kohlenwasserstoffs.

Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ wurde unter Mitwirkung des Herrn

¹⁾ A. Schirokoff, dies. Journ. [2] 23, 197.

J. Kanonnikoff gemacht. Diese Bestimmungen wurden unternommen, um die Regel Brühl's zu prüfen, nach welcher sich die Grösse des Molecularbrechungsvermögens für jede doppelte Bindung ungefähr um zwei Einheiten vergrößert, in Vergleich mit der berechneten.¹⁾

Der Apparat, welchen ich benutzte, war ein Spectrogoniometer von Fuess (in Berlin). Die Beobachtungen wurden bei verschiedenen Temperaturen für beide Spectrallinien des Wasserstoffs (α und β) ausgeführt. Der angewandte Kohlenwasserstoff wurde in einer zugeschmolzenen Röhre verwahrt; die Analyse desselben ist oben unter No. 2 angegeben. Für die Brechungsindices wurden folgende Grössen gefunden:

$$\begin{array}{ll} n_{\alpha}^{21,1^{\circ}} = 1,44420 & n_{\beta}^{21,1^{\circ}} = 1,45550 \\ n_{\alpha}^{19,6^{\circ}} = 1,44500 & n_{\beta}^{19,6^{\circ}} = 1,45700 \\ n_{\alpha}^{16,8^{\circ}} = 1,44640 & n_{\beta}^{16,8^{\circ}} = 1,45830 \\ n_{\alpha}^{16,1^{\circ}} = 1,44673 & n_{\beta}^{16,1^{\circ}} = 1,45830 \end{array}$$

Aus den Brechungsindices: $n_{\alpha}^{21,1^{\circ}}$ und $n_{\beta}^{21,1^{\circ}}$ und den Wellenlängen λ_{α} ($= 0,0006567$) und λ_{β} ($= 0,0004862$) werden nach Cauchy's Formeln:

$$B = \frac{n_{\beta} - n_{\alpha}}{1/\lambda_{\beta}^2 - 1/\lambda_{\alpha}^2}$$

und

$$A = n_{\alpha} - \frac{B}{\lambda_{\alpha}^2}.$$

B , der Coëfficient der Dispersion, und A , der Brechungsindex für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge, berechnet. Wenn A bekannt ist, wird das moleculare Brechungsvermögen nach der Formel $P \frac{A-1}{D}$ gefunden, wo P das Gewicht des Moleküls ist, D die Dichte bei der Temperatur, bei welcher der Brechungsindex bestimmt wurde. In diesem Falle ist $B = 0,5910$ und $A = 1,4305$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **200**, 216.

$$\frac{A-1}{D} = \frac{0,4305}{0,7705} = 0,5587.$$

$$P \frac{A-1}{D} = 0,5587 \times 138 = 77,1006.$$

Nach der Theorie aber ist $P \frac{A-1}{D} = 10(4,86) + 18(1,29) = 71,8$. Der Unterschied zwischen dem gefundenen und berechneten molecularen Brechungsvermögen ist:

$$77,10 - 71,8 = 5,3.$$

Das specifische Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

$$\frac{n_a-1}{D} = \frac{0,4442}{0,7705} = 0,5765,$$

aber das moleculare Brechungsvermögen:

$$P \frac{n_a-1}{D} = 0,5765 \times 138 = 79,557.$$

Nach der Theorie:

$$P \frac{n-1}{D} = 10(5,0) + 18(1,3) = 73,4$$

Unterschied:

$$79,56 - 73,4 = 6,16.$$

Wenn wir die oben angeführte Regel von Brühl berücksichtigen, so lassen die erhaltenen Resultate keinen Schluss hinsichtlich der Zahl der doppelten Bindungen machen. Da ich an der Richtigkeit der Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlenwasserstoffs zweifelte, so wurde eine neue Bestimmung des spec. Gewichts einer anderen Portion des Kohlenwasserstoffs gemacht, dessen Analyse unter No. 1 citirt ist.

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0050 Grm.	
„ „ Kohlenwasserstoffs bei 0°	1,5700 „	
„ „ „ „ 15°	1,5485 „	
„ „ „ „ 20°	1,5400 „	
Spec. Gew. des „ „ 0°	0,7830 „	} Das Wasser bei 0°.
„ „ „ „ 15°	0,7726 „	
„ „ „ „ 20°	0,7681 „	

Auf solche Weise erwies sich das specifische Gewicht noch kleiner, obgleich eine Vergrößerung desselben erwartet wurde. Für diese Portion wurde auch eine Bestimmung des Brechungsindex gemacht bei verschiedener Temperatur für

Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff. 399

die drei Linien des Wasserstoffs (α , β und γ), wobei folgende Grössen resultirten:

$$\begin{array}{lll} n_{\alpha}^{18,20} = 1,44710. & n_{\beta}^{18,20} = 1,45950. & n_{\gamma}^{18,20} = 1,46680. \\ n_{\alpha}^{19,20} = 1,44723. & n_{\beta}^{19,20} = 1,45900. & n_{\gamma}^{19,20} = 1,46640. \\ n_{\alpha}^{19,80} = 1,44670. & n_{\beta}^{19,80} = 1,45900. & n_{\gamma}^{19,80} = 1,44650. \\ n_{\alpha}^{20,40} = 1,44640. & n_{\beta}^{20,40} = 1,45808. & n_{\gamma}^{20,40} = 1,46540. \\ n_{\alpha}^{20,80} = 1,44623. & n_{\beta}^{20,80} = 1,45870. & n_{\gamma}^{20,80} = 1,46550. \end{array}$$

Aus den Brechungsindices $n_{\alpha}^{19,80}$ und $n_{\beta}^{19,80}$ und der Wellenlänge λ_{α} und λ_{β} wurden berechnet:

$$B = 0,66945 \text{ und}$$

$$A = 1,43118.$$

Das spezifische Brechungsvermögen:

$$\frac{A - 1}{D} = \frac{0,43118}{0,7681} = 0,5613.$$

Das moleculare Brechungsvermögen:

$$P \frac{A - 1}{D} = 0,5613 \times 138 = 77,4594.$$

Nach der Theorie aber ist:

$$P \frac{A - 1}{D} = 71,8.$$

Der Unterschied:

$$77,46 - 71,8 = 5,66.$$

Das spezifische Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

$$\frac{n_{\alpha} - 1}{D} = \frac{0,4467}{0,7681} = 0,5816.$$

Das moleculare Brechungsvermögen:

$$P \frac{n_{\alpha} - 1}{D} = 0,5816 \times 138 = 80,2608.$$

Nach der Theorie:

$$P \frac{n_{\alpha} - 1}{D} = 73,4.$$

Unterschied:

$$80,26 - 73,4 = 6,86.$$

Also wurden wieder keine passenden Resultate erhalten. Jetzt musste man noch an der Reinheit des Kohlenwasserstoffs zweifeln, weil beim Eingiessen desselben in die Prismen

400 Reformatsky: Untersuchungen über einen aus

keine Vorsichtsmaassregeln gegen Absorbirung der Luft genommen waren. Die Analysen der Portionen, welche zur Bestimmung der Brechungsindices genommen wurden, gaben folgende Resultate:

- 1) 0,1555 Grm. der Subst. gaben 0,4850 Grm. CO₂ u. 0,1855 Grm. H₂O.
- 2) 0,1960 " " " " 0,6005 " " " 0,2330 " "
- 3) 0,1575 " " " " 0,4775 " " " 0,1905 " "

Berechnet.				Gefunden.		
				1.	2.	3.
C ₁₀	120	86,95		85,06	83,55	82,68
H ₁₈	18	13,05		13,25	13,20	13,43
	138	100,00		98,31	96,75	96,11

Von der zweiten Portion wurde nur eine Analyse gemacht:

0,1645 Grm. der Substanz gaben 0,5120 Grm. CO₂ und 0,1985 Grm. H₂O.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₁₀	120	86,95	84,88
H ₁₈	18	13,05	13,40
	138	100,00	98,28

Der Kohlenwasserstoff war also trotz seiner Aufbewahrung in zugeschmolzenen Röhren doch nicht rein; offenbar hatte derselbe bei jedesmaligem Oeffnen der Röhre Sauerstoff aus der Luft absorbirt, wie denn auch der Gehalt an Kohlenstoff sich jedesmal geringer zeigte. Auch war in der Röhre beim Oeffnen stets verminderter Druck.

Unter Einhaltung grösster Vorsichtsmaassregeln wurden nun drei Portionen des Kohlenwasserstoffs rein dargestellt und sorgfältig untersucht.

Die Analysen der ersten Portion gaben folgende Resultate:

- 1) 0,1060 Grm. der Subst. gaben 0,3390 Grm. CO₂ u. 0,1295 Grm. H₂O.
- 2) 0,1080 " " " " 0,3455 " " " 0,1320 " "
- 3) 0,1180 " " " " 0,3760 " " " 0,1400 " "

Berechnet.				Gefunden.		
				1.	2.	3.
C ₁₀	120	86,95		87,22	87,24	86,90
H ₁₈	18	13,05		13,57	13,58	13,18
	138	100,00		100,79	100,82	100,08

Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff. 401

Bestimmung der Dampfdichte:

Gewicht der Substanz	0,0515	Grm.
Volum des Dampfes bei 184°	85,8	Ccm.
Barometerstand bei 0°	758,7	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	540	„
„ „ „ „ „ 27°	100	„
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54	„

Auf Luft reducirt, ergibt sich die Dichte 4,77; für $C_{10}H_{18}$ wird berechnet der Werth: 4,78.

Analysen der zweiten und dritten Portion des Kohlenwasserstoffs:

1) 0,1495 Grm. der Substanz aus der zweiten Portion gaben 0,4765 Grm. CO_2 und 0,1810 Grm. H_2O .

2) 0,1620 Grm. der Substanz aus der dritten Portion gaben 0,5130 Grm. CO_2 und 0,1950 Grm. H_2O .

Berechnet.				Gefunden.	
				1.	2.
C_{10}	120	86,95		86,92	86,36
H_{18}	18	13,05		13,45	13,37
	138	100,00		100,37	99,73

Bestimmung des specifischen Gewichts für drei Portionen des Kohlenwasserstoffs:

	1.	2.	3.
	Grm.	Grm.	Grm.
Gewicht des Wassers bei 0°	2,0050	2,0050	2,0050
„ „ $C_{10}H_{18}$ „ 0°	1,5685	1,5750	
„ „ „ „ 15°	1,5450	1,5515	
„ „ „ „ 20°	1,5370	1,5445	1,5495
Spec. Gewicht des $C_{10}H_{18}$ bei 0°	0,7825	0,7855	} d. Wass. bei 0°.
„ „ „ „ 15°	0,7705	0,7738	
„ „ „ „ 20°	0,7665	0,7703	

Sodann wurde die Bestimmung der Brechungsindices für drei Linien des Wasserstoffs (α , β und γ) gemacht. Aus einigen Beobachtungen wurden die mittleren Grössen genommen und folgende Resultate erhalten:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$n_a^{21^\circ} = 1,44400.$	$n_a^{20^\circ} = 1,45160.$	$n_a^{20,6^\circ} = 1,45355.$
$n_\beta^{21^\circ} = 1,45603.$	$n_\beta^{20^\circ} = 1,46447.$	$n_\beta^{20,6^\circ} = \text{---}$
$n_\gamma^{21^\circ} = 1,49220.$	$n_\gamma^{20^\circ} = 1,47288.$	$n_\gamma^{20,6^\circ} = 1,47557.$

¹⁾ Bei 20,6°.

402 Reformatzky: Untersuchungen über einen aus

Daraus berechnet sich der Dispersionscoëfficient des Kohlenwasserstoffs:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$B = 0,62918$	0,67311	0,73818

Die Brechungsindices, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$A = 1,43171$	1,43600	1,43642

Specifisches Brechungsvermögen, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$\frac{A-1}{D^{21^0}} = 0,5639$	0,56601	0,5647

Molecularbrechungsvermögen, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$P \frac{A-1}{D^{21^0}} = 71,8182$	78,1095	77,9286

Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Brechungsvermögen:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
6,02	6,31	6,1

Spec. Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$\frac{n_\alpha-1}{D^{21^0}} = 0,5800$	0,5862	0,5869

Molecularbrechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$P \frac{n_\alpha-1}{D^{21^0}} = 80,0400$	80,8976	80,9922

Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Brechungsvermögen:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
6,64	7,49	7,59

Da die erhaltenen Resultate unsere Frage gar nicht erläutern, so wurde ein anderer Weg der Untersuchung gewählt; statt des reinen Kohlenwasserstoffs wurden Lösungen

Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff. 403
desselben in Benzol von verschiedenem Procentgehalt optisch untersucht.

Die Dichte der Lösungen bei der Temperatur, bei welcher der Brechungsindex bestimmt wurde, auf Wasser bei 0° bezogen, war folgende:

1.	2.	3.	4.	5.
$D = 0,8547$	$0,8652$	$0,8681$	$0,8546$	$0,8616$

Procentverhältniss der Lösungen:

1.	2.	3.	4.	5.
$C_{10}H_{18} = 18 \%$	$10,23 \%$	9%	$18,78 \%$	$13,76 \%$
$C_6H_6 = 82 \%$	$89,77 \%$	91%	$81,22 \%$	$86,24 \%$

Brechungsindices der Lösungen:

1.	2.	3.
$N_{\alpha}^{19,6^{\circ}} = 1,48643$	$N_{\alpha}^{19,3^{\circ}} = 1,49031$	$N_{\alpha}^{19,4^{\circ}} = 1,49160$
$N_{\beta}^{19,6^{\circ}} = 1,50241$	$N_{\beta}^{19,3^{\circ}} = 1,50665$	$N_{\beta}^{19,4^{\circ}} = 1,50800$
$N_{\gamma}^{19,6^{\circ}} = 1,51230$	$N_{\gamma}^{19,3^{\circ}} = 1,51690$	$N_{\gamma}^{19,4^{\circ}} = \text{---}$
4.	5.	
$N_{\alpha}^{21,6^{\circ}} = 1,48520$	$N_{\alpha}^{22,4^{\circ}} = 1,48834$	
$N_{\beta}^{21,6^{\circ}} = 1,50092$	$N_{\beta}^{22,4^{\circ}} = 1,50470$	
$N_{\gamma}^{21,6^{\circ}} = 1,51056$	$N_{\gamma}^{22,4^{\circ}} = 1,51470$	

Aus diesen Resultaten wurde das spezifische Brechungsvermögen der Lösungen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs, $\left(\frac{N-1}{D}\right)$, und auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge $\left(\frac{A-1}{D}\right)$ berechnet; dann lässt sich nach Biot's Formeln:

$$P \frac{N-1}{D} = \frac{n-1}{d} \varrho + \frac{n'-1}{d'} \varrho'$$

und

$$P \frac{A-1}{D} = \frac{A-1}{d} \varrho + \frac{A'-1}{d'} \varrho',$$

das spezifische Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs für beide Strahlen $\left(\frac{n-1}{d} \text{ und } \frac{A-1}{d}\right)$ und das moleculare Brechungsvermögen $\left(P \frac{n-1}{d} \text{ und } P \frac{A-1}{d}\right)$ berechnen. Die

Größen in den oben angeführten Formeln: $\frac{n'-1}{d'}$ und $\frac{A'-1}{d'}$ sind Größen, welche das spezifische Brechungsvermögen des Benzols ausdrücken und in den angeführten Gleichungen bekannt sind:

$$\frac{n'-1}{d'} = 0,5635.$$

$$\frac{A'-1}{d'} = 0,5410.$$

	1. Lösung.	2. Lösung.	3. Lösung.	4. Lösung.	5. Lösung.
$\frac{N-1}{D}$	= 0,56912	0,56670	0,5663	0,56775	0,56678

Dispersionscoefficient der Lösungen:

	1.	2.	3.	4.	5.
B	= 0,83578	0,85460	0,85774	0,82217	0,85565

Brechungsindices der Lösungen, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
A	= 1,46705	1,47049	1,47171	1,46614	1,4685

Spezifisches Brechungsvermögen der Lösungen, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{A-1}{D}$	= 0,5464	0,5438	0,54338	0,54545	0,54376

Hieraus ist das spec. Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{n-1}{d}$	= 0,59472	0,5953	0,5944	0,5861	0,58735

Das moleculare Brechungsvermögen aber:

	1.	2.	3.	4.	5.
$P \frac{n-1}{d}$	= 82,0713	82,15	82,0272	80,8818	81,0543

Unterschied zwischen dem gefundenen und berechneten Brechungsvermögen:

	1.	2.	3.	4.	5.
	8,67	8,75	8,63	7,48	7,65

Spezifisches Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs, bezogen auf den unendlichen Strahl:

Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff. 405

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{A-1}{d} =$	0,5711	0,56935	0,5674	0,56468	0,56106

Moleculares Brechungsvermögen bezogen auf denselben Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$P \frac{A-1}{d} =$	78,8118	78,5703	78,3012	77,9989	77,4263

Unterschied zwischen den gefundenen und theoretischen Grössen:

	1.	2.	3.	4.	5.
	7,01	6,77	6,50	6,12	5,63

Schliesslich werde ich die Resultate der optischen Untersuchungen des Kohlenwasserstoffs in zwei Tabellen (S. 406 u. 407) anschaulich machen, wo in der ersten die Untersuchungen des reinen, in der zweiten aber des in Benzollösungen angewandten Kohlenwasserstoffs angeführt sind. In der letzteren Tabelle habe ich die analytischen Resultate der untersuchten Portionen nicht angeführt, weil sie in der ersten unter entsprechenden Nummern schon angeführt sind. Die Brechungsindices, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge, sind in allen Fällen aus n_a und n_p berechnet (ausser No. 5 der ersten Tabelle, wo derselbe aus n_a und n_γ berechnet ist).

Die gewonnenen Resultate stehen mit der von Brühl gegebenen Regel nicht im Einklang. Auffallend ist es, dass trotz der Reinheit des angewandten Kohlenwasserstoffs bei seiner optischen Untersuchung keine scharf übereinstimmenden Zahlen erhalten wurden. Eine Erklärung lässt sich dafür bislang nicht geben.

Tabelle I.

Der Kohlenwasserst. C ₁₀ H ₁₈ .																		
Die Resultate der Analyse.		Temperatur.		n_a	n_B	n_Y	Spec. Gew.	A	B	$\frac{n_a-1}{D}$	$\frac{A-1}{D}$	$R \frac{n_a-1}{D}$	R_a	Diff. $\frac{P^A-1}{D}$	R_A	Diff.		
1	C = 86,90 H = 13,25 100,15	21,1°	1,44420	1,44500	—	0,7705	1,4305	0,5910	0,5765	0,5587	79,56	73,4	6,16	77,10	71,8	5,3		
2	C = 86,13 H = 13,32 99,45	19,8	1,44670	1,45950	1,44650	0,7681	1,43118	0,66945	0,5816	0,5613	80,26	73,4	6,86	77,46	71,8	5,66		
3	C = 86,90 H = 13,18 100,08	21	1,44400	1,45603	1,49220	0,7655	1,43171	0,62918	0,5800	0,5639	80,04	73,4	6,64	77,82	71,8	6,02		
4	C = 86,92 H = 13,45 100,37	20	1,45160	1,46447	1,47228	0,7703	1,43600	0,67311	0,5862	0,56601	80,89	73,4	7,49	78,11	71,8	6,31		
5	C = 86,36 H = 13,37 99,73	20,6	1,45355	—	1,47557	0,7728	1,43642 ¹⁾	0,73818	0,5869	0,5647	80,99	73,4	7,59	77,93	71,8	6,13		

1) Berechnet aus n_a und n_Y .

Tabelle II.

Lösungen des Kohlenwasserstoffs in Benzol	Procent- verhältnis der Lösungen.	Temperatur.	Spec. Ge- wicht.	N_a	N_β	N_γ	A	B	$\frac{n_a - 1}{d}$	$\frac{A - 1}{d}$	$\frac{P^{n_a - 1}}{d}$	R_a	Diff. $P^{\frac{A - 1}{d}}$	R_d	Diff.
1	$C_{10}H_{18} = 18$ $C_8H_6 = 82$	19,6°	0,8547	1,48613	1,50241	1,51231	1,46705	0,83578	0,59472	0,5711	82,07	73,4	8,67	78,81	71,8 7,01
2	$C_{10}H_{18} = 10,23$ $C_8H_6 = 89,77$	19,3	0,8652	1,49031	1,50665	1,51690	1,47049	0,85460	0,5953	0,56935	82,15	73,4	8,75	78,57	71,8 6,77
3	$C_{10}H_{18} = 9$ $C_8H_6 = 91$	19,4	0,8681	1,49160	1,50800	—	1,47177	0,85774	0,5944	0,5674	82,03	73,4	8,83	78,30	71,8 6,50
4	$C_{10}H_{18} = 18,78$ $C_8H_6 = 81,22$	21,6	0,8546	1,48520	1,50092	1,51056	1,46614	0,82217	0,5861	0,56468	82,88	73,4	7,48	77,92	71,8 6,12
5	$C_{10}H_{18} = 13,76$ $C_8H_6 = 86,24$	22,4	0,8616	1,48834	1,50470	1,51470	1,4685	0,85565	0,58735	0,56106	81,05	73,4	7,65	77,43	71,8 5,63