

210. N. Zelinsky: Zur Kenntniss des Hexamethylens.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Bei der Untersuchung des von mir auf synthetischem Wege erhaltenen Octonaphtens¹⁾ (1.3-Dimethylhexahydroxylo)l) hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die physikalischen Constanten und das chemische Verhalten des Hexamethylens näher zu studiren, dessen Derivat das Octonaphten vorstellt. Baeyer²⁾ hat zuerst das Hexamethylen dargestellt, indessen seine Eigenschaften nicht weiter angegeben; er charakterisirt es als einen gesättigten Kohlenwasserstoff und deutet darauf hin, dass es bei gewöhnlicher Temperatur von Salpeter- und Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Den Siedepunkt giebt Baeyer zu 79° bis 79.5° an (d. h. um etwa 1° niedriger, als der des Benzols). Das spec. Gew. ist in der Abhandlung nicht aufgeführt, indessen ist grade dieses eine wichtige Constante zur Klärung der Frage über die chemische Natur des Hexamethylens und seiner Beziehung zu den substituirten Polymethylenkohlenwasserstoffen.

Ich habe in diesem Jahre die Arbeit von Baeyer wiederholt und aus dem Hexamethylenketon durch den Alkohol und das Jodid den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} auf zweierlei Weise erhalten:

1. Das Jodid wurde in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reducirt. (Baeyer nimmt Zinkstaub und Essigsäure).

2) Das Jodid wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Jodwasserstoffsäure erhitzt.

Im ersten Falle wurde die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt; der gewonnene Kohlenwasserstoff wurde nach erfolgter systematischer Behandlung mit conc. Schwefelsäure, — dann mit conc. Salpetersäure, verdünnten Alkalien und Wasser, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, zuletzt mehrmals über Natrium destillirt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff (1 g) siedete constant bei 81° bis 82° (740 mm). Ein unter denselben Bedingungen bei dem gleichen Barometerstand zur Controle unternommener Versuch ergab für Benzol den Sdp. 80—80.5°, für Toluol den Sdp. 109.5—110°.

Somit siedet das von mir erhaltene Hexamethylen um 1—1.5° höher als Benzol (das Präparat von Baeyer siedet fast um ebensoviel niedriger als Benzol). Das spec. Gew. beträgt $d_{20}^{20}/4$ 0.7764. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken getrennt auf den Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, während das Gemisch beider bei häufigem Umrühren denselben vollständig auflöst. Das gleiche Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure zeigt auch das 1.3-Dimethylhexamethylen (Octonaphten).

¹⁾ Diese Berichte 28, Heft 7.

²⁾ Ann. d. Chem. 278, 111.

2) Zur Reduction des Jodids mit Jodwasserstoffsäure wurden auf 1 Vol. (12 g) Jodid 10 Vol. Jodwasserstoffsäure (1.96) genommen und das Gemisch im Einschmelzrohr 5 Stunden lang auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren schied sich der fast farblose Kohlenwasserstoff ab, der wie oben gereinigt und mehrmals über Baryumoxyd und Natrium destillirt wurde. Die sorgfältig durchgeführte Fractionirung ergab als Hauptfraction (1.5 g) einen bei 77—78° (753 mm) siedenden Kohlenwasserstoff vom spec. Gew. d^{20}_4 0.7629. Sein Verhalten zu Salpeter- und Schwefelsäure, sowie zu deren Gemisch scheint qualitativ das gleiche zu sein, wie dasjenige des Hexamethylens vom Sdp. 81—82°, das durch Reduction des Jodids mit Zink und Salzsäure in der Kälte erhalten wird.

Durch Bromdämpfe werden beide Präparate momentan gefärbt. Bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von Bromaluminium tritt energische Reaction auf, wemngleich mir bisher die Isolirung eines Bromirungsproductes aromatischen Charakters (wie ich solches beim 1.3-Dimethylhexamethylen erhalten) noch nicht gelungen ist.

Der Unterschied in den Siedepunkten der beiden Kohlenwasserstoffe 81—82° und 77—78° liess mich vermuthen, dass die aus demselben Jodid auf verschiedenem Wege erhaltenen Producte nicht völlig identisch sind und dass, wenn eins (81—82°) von ihnen Hexamethylen vorstellt, das andere (77—78°) wahrscheinlich ein unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur verändertes resp. isomerisirtes Hexamethylen sein müsste. In letzterem Falle müsste der Kohlenwasserstoff (77—78°) ein Gemisch von Hexamethylen und Hexahydrobenzol vorstellen. Aus der Arbeit von Kishner¹⁾ erhellt, dass Hexahydrobenzol — durch Reduction von Benzol mit Jodwasserstoffsäure erhalten — mit dem Hexamethylen von Baeyer nicht identisch ist. Dasselbe gilt auch von dem Hexamethylen von Perkin²⁾, dessen zwischen 3 Graden (77—80°) siedendes Product als in seinen Eigenschaften mit dem Baeyer'schen identisch angegeben wird, trotzdem eine genauere Angabe, welches diese Eigenschaften sind, von Perkin nicht aufgeführt wird.

Eine charakteristische Eigenschaft des Hexahydrobenzols von Kishner ist die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur in conc. Salpetersäure (das von Wreden³⁾ dargestellte Hexahydrobenzol gleichen Verhaltens kann nicht als einheitlicher Körper angesehen werden).

Ich habe zur weiteren Charakterisirung der von mir dargestellten Kohlenwasserstoffe auch ausser dem spec. Gew. die Refractionscon-

¹⁾ J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1894, 375.

²⁾ Diese Berichte 27, 217; Chem. Soc. 1894, 599.

³⁾ Ann. d. Chem. 187, 163.

stanten bestimmt und bin zu dem Schlusse gekommen, dass die beiden Kohlenwasserstoffe nicht identisch sind. Ich lasse hier die tabellarische Zusammenstellung der physikalischen Constanten von Hexamethylen und Hexahydrobenzol verschiedenen Ursprungs folgen:

	Sdp.	sp. Gew. $d_4^{20^\circ}$	$n_{Na}^{20^\circ}$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_d M$	
Hexamethylen (C_6H_{12}) . . .	79—79.5 ⁰	—	—	—	Baeyer
» » . . .	77—80 ⁰	—	—	—	Perkin
» » . . .	81—82 ⁰	0.7764	1.4258	27.71	Zelinsky
» » . . .	77—78 ⁰	0.7629	1.4185	27.75	Zelinsky
Hexahydrobenzol . . .	72—73 ⁰	0.7488	1.4101	27.80	Kishner ¹⁾
» . . .	—	0.760 (d_{15}°)	—	—	Wreden
Hexanaphten . . .	78—80 ⁰	0.756 (d_{15}°)	—	—	Markownikow ²⁾
1.3-Dimethylhexamethylen	119.5 ⁰	0.7687	1.4234	37.10	Zelinsky

Die theoretisch berechnete Molecularrefraction für den gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_{12} beträgt 27.62³⁾, für C_8H_{16} 36.82.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass, wie zu erwarten war, die Molecularrefraction der beiden von mir untersuchten Hexamethylene (81—82⁰) und (77—78⁰) dieselbe ist — ein Beweis für ihre Zusammensetzung C_6H_{12} . Dagegen unterscheiden sich die specifischen Gewichte und Brechungsindices wesentlich von einander. Weiterhin liegen die Constanten des Kohlenwasserstoffes (77—78⁰) zwischen denen des Hexamethylens (81—82⁰) und dem Hexahydrobenzol (72—73⁰) von Kishner, was durch meine obige Annahme über die gemischte Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes erklärlich ist. Die weitere Untersuchung soll die chemische Natur des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffes 77—78⁰ näher begründen und die von Kishner (loc. cit.) ausgesprochene Ansicht, dass sein Hexahydrobenzol Methylpentamethylen vorstellt, experimentell prüfen.

¹⁾ Nach Angaben des Hrn. Kishner der vor Kurzem im hiesigen Laboratorium seine früheren Versuche über Reduction von Benzol wiederholt hat.

²⁾ Diese Berichte 28, 577. Hexanaphten aus kaukasischer Naphta kann nicht als einheitliches Product angesehen werden.

³⁾ Brühl (Journ. f. prakt. Chem. 1894, 247) hat durch Interpolation theoretisch die Dichte des Hexamethylens zu $d_4^{20} = 0.8041$ und 0.7753 zu bestimmen gesucht und als Mittel 0.7897 angenommen; für den Brechungsindex fand er auf gleichem Wege $n_x = 1.4255$ und für die Molecularrefraction theoretisch im Mittel $M_{Na} = 27.66$.

Wir sehen also hieraus, dass die von mir durch Versuche gefundenen Zahlen 27.71 und 27.75 mit den theoretisch berechneten 27.62 (durch Summirung der Atomrefractionen) und mit der auf theoretischem Wege eruirten Zahl von Brühl 27.66 völlig übereinstimmen.

Gleichzeitig wurden bei der Reduction von Hexamethylenjodid ($C_6H_{11}J$) mit Jodwasserstoff bei erhöhter Temperatur hochsiedende Condensationsproducte von Hexamethylen erhalten. Eine vorläufige Bestimmung des spec. Gewichtes der zwischen 200—340° siedenden Antheile ergab $d_{(20)^\circ} = 0.8813$. Die Analyse lieferte Zahlen, welche annähernd zu der allgemeinen empirischen Formel $C_{6n}H_{10n+2}$ stimmen. Der Geruch und die Consistenz dieser Antheile erinnern lebhaft an die hochsiedenden Fractionen von Naphta. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Moskau, April, Universitäts-Laboratorium.

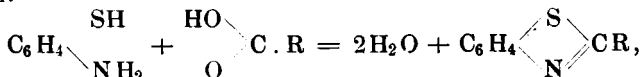
211. S. Gabriel und Theodor Posner:

Ueber einige Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylrhodanids.

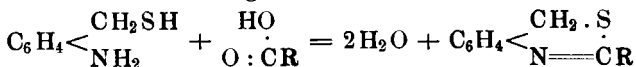
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Während das Benzothiazol (Methenylamidomercaptan) und seine Homologen sich bequem aus dem *o*-Amidophenylmercaptan gewinnen lassen:



hat man den analogen Weg zur Darstellung der Phenpenthiazole¹⁾, welcher durch die Gleichung



ausgedrückt wird, noch nicht beschreiten können, weil das *o*-Amidobenzylmercaptan noch unbekannt war.

Wir haben die gesuchte Verbindung aus dem *o*-Nitrobenzylrhodanid hergestellt, theilen das Verfahren im Folgenden mit und knüpfen daran einige andere Beobachtungen, welche wir bei der Bearbeitung des genannten Rhodanids gemacht haben.

I. *o*-Nitrobenzylrhodanid und Schwefelammonium.

Das genannte Rhodanid wird durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung, wie bereits Cassirer²⁾ gefunden hat, in *o*-Nitrobenzyldisulfid verwandelt. Der Autor giebt keine Mengenverhältnisse an; wir haben die folgenden bewährt gefunden. 50 g *o*-Nitrobenzylrhodanid werden in 250 ccm 95 procentigem Alkohol heiss gelöst, mit 25 ccm alkoholischem Ammoniak versetzt, mit

¹⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 3518.

²⁾ Diese Berichte 25, 3028.