

mit verdünnter Natronlauge in schönen weissen Blättchen von den bekannten Eigenschaften gewonnen.

p-Diamidodiphenylmethan aus *p*-Diamidobenzylsulfid. Auch bei Condensation mit Anilin, Toluidin u. s. w. wird der Schwefel leicht aus dem Molekül entfernt und es verhält sich das Sulfid wie ein Amidoalkohol. *p*-Diamidobenzylsulfid wurde z. B. durch zweistündiges Erhitzen auf 150—160° mit dem doppelten Gewicht Anilin und mit etwa ebensoviel Chlorzink in *p*-Diamidodiphenylmethan übergeführt. Die feste Schmelze wurde mit Wasserdampf vom Anilin befreit, dann der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt.

Es wurde nach dem Verdampfen des Aethers ein hellgelbes Oel erhalten, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus Ligroïn gewann man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 88°. Dieselben erwiesen sich als schwefelfrei.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

	Procente:	C	78.78,	H	7.07.
Gef.	»	»	78.6,	»	7.29.

271. N. Zelinsky und W. Rudewitsch: Synthetische Versuche in der Hexamethylenreihe.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im weiteren Verfolg der Untersuchungen über auf synthetischem Wege erhaltene cyclische Grenzkohlenwasserstoffe, über welche der Eine von uns ¹⁾ vor einiger Zeit berichtet hat, sind wir jetzt, ausgehend von den symmetrischen Diäthylpimelinsäuren zu einem neuen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{20}$ gelangt, der seiner Bildungsweise nach als 1.3-Diäthylhexamethylen anzusehen ist.

Zur Darstellung der Diäthylpimelinsäuren haben wir die nachstehenden Methoden verwandt:

1. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumcyanbutter-säureester.
2. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumäthylmalon-säureester.
3. Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumpentantetracarbonsäure-ester ²⁾.

Die erste Methode lieferte uns die grösste Ausbeute an Diäthylpimelinsäuren, wengleich die Darstellung genügender Quantitäten

¹⁾ Diese Berichte 28, 780; 24, 4002.

²⁾ Nach dieser letzteren Methode haben Perkin und Prentice (Chem. Soc. 59, 835) eine Diäthylpimelinsäure erhalten.

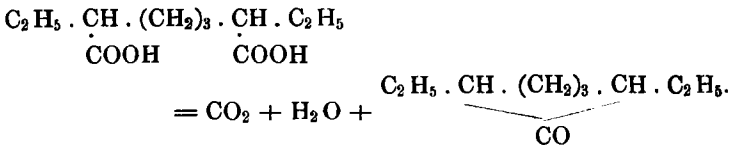
des Ausgangsmaterials — α -Cyanbuttersäureester — zeitraubend und umständlich ist. Nicht so befriedigend war die Ausbeute nach der Methode 3 (Perkin'sche Methode), während die zweite eine dazwischen liegende Ausbeute ergab. Ueber die erhaltenen Diäthylpimelinsäuren werden wir demnächst a. d. O. ausführlicher berichten. Die rohen Diäthylpimelinsäuren (ca. 70 g) wurden im Vacuum destillirt und die bei 25 mm Druck zwischen 235—240° aufgefangenen Fractionen mit 2½ Th. Calciumhydroxyd der Destillation im Kohlen säurestrom unterworfen; hierbei wurden 25 g Rohdestillat erhalten, aus welchem durch Fractionirung 11 g eines bei 205—207° (767 mm) siedenden Oeles isolirt werden konnten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

Procente: C 77.92, H 11.69.

Gef. » » 77.94, » 11.67.

Diese als Diäthylketohexamethylen anzusehende Verbindung war nach folgender Gleichung entstanden:



Das spec. Gew. dieses Ketons beträgt $d_{40}^{20} = 0.9067$.

Die unter 205° und oberhalb 207° siedenden Antheile wurden mit Hydroxylamin behandelt und aus dem flüssigen Oxim eine weitere Menge des bei 205—207° siedenden Ketons regenerirt.

15 g des Ketons wurden in Aether gelöst, Wasser zugesetzt und behufs Reduction Natrium in kleinen Stücken zugefügt (wie dies Wislicenus und Baeyer beim Penta- und Hexamethylenketon angewandt haben), wobei 14 g des entsprechenden Alkohols als eine constant bei 209—211° siedende Verbindung erhalten wurden. Dieser Körper erstarrte zum Theil nach kurzer Zeit. Da die Vermuthung nahe lag, dass hierbei ein Gemisch zweier stereoisomerer Alkohole entstanden sei, so analysirten wir zunächst das durch Schmelzen wieder homogen gemachte farblose Gemisch.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.

Procente: C 76.92, H 12.82.

Gef. » » 76.69, » 12.59.

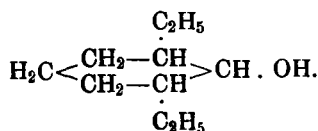
Andrerseits wurden die krystallinischen Antheile abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Sie schmolzen in reinem Zustande bei 77—78°, waren leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Aus letzterem wurden sie in Gestalt gut ausgebildeter, seidenglänzender Nadeln erhalten, welche sowohl im Geruch, wie im Aussehen lebhaft an Menthol erinnerten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.

Procente: C 76.92, H 12.82.

Gef. » » 76.28, » 12.86.

Der flüssige sowie der krystallinische Alkohol muss folgende Constitution haben:



Beim Behandeln der Fraction 209—211° (Krystalle und Flüssigkeit) mit Jodwasserstoffsäure (1.96) entstand nach kurzem Erwärmen auf 100° das Jodid (21 g), das mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung der Reduction unterworfen wurde. Auf diese Weise erhielten wir leicht den zugehörigen Kohlenwasserstoff, der in üblicher Weise successiv mit conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure behandelt und nach dem Waschen und Trocknen durch mehrmalige Destillation über Natrium in folgende Fractionen zerlegt wurde:

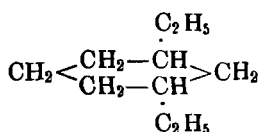
I.	155—169°	1 g
II.	169—171°	4 »
III.	171—305°	0.5 »

Die Analyse der II. Hauptfraction ergab:

Ber. für $C_{10}H_{20}$ Procente: C 85.71, H 14.29.

Gef. » » 85.46, » 14.38.

Somit stellt dieser Kohlenwasserstoff seiner Bildung nach 1.3-Diäthylhexamethylen oder Metadiäthylhexahydrobenzol von der Constitution



dar. Das 1.3-Diäthylhexamethylen ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit reinem Petroleumgeruch; der Siedepunkt liegt bei 169—171° (760 mm). Der Kohlenwasserstoff färbt sich augenblicklich bei der Behandlung mit Bromdämpfen. Sein spec. Gewicht beträgt $d_{40}^{22} = 0.7957$.

Mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers wurde der Brechungsindex $n = 1.4388$ bei 20° gefunden. Daraus berechnet sich das Molecularbrechungsvermögen zu 46.13 nach der Lorentz'schen Formel, während die theoretisch berechnete Molecularrefraction für den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ 46.03 beträgt.

Vergleichshalber lassen wir hier die tabellarische Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte von einigen Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{20}$ verschiedenen Ursprungs folgen:

Kohlenwasserstoff	aus:	Siedepunkt	spec. Gewicht	Autor
Hexahydrocymol	Harzöl	171--173°	0.8116 (17°)	Renard
C ₁₀ H ₂₀	Terpendihydrochlorid	170°	0.8060 (15.5°)	Montgolfier
C ₁₀ H ₂₀	Terpinhydrat	168--170°	0.797 (15°)	Schtschukarew
C ₁₀ H ₂₀	Campher	167--169°	0.8114 (15°)	Starodubsky
Menthonaphten	Menthol	169--170.5°	0.796 (15°)	Berkenheim
Dekanaphten	Naphta	168--170°	0.794 (15°)	Markownikow, Zubkow
1.3-Diäthylhexamethylen	Diäthylpimelinsäuren	169--171°	0.7957 (d ₄ ^{20°})	Zelinsky und Rudewitsch ¹⁾ .

Die weitere Untersuchung soll die Natur unseres Kohlenwasserstoffs näher begründen und namentlich feststellen, ob uns auch hier stereometrische Isomerieverhältnisse entgegengetreten werden.

Moskau, Mai. Universitäts-Laboratorium.

272. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Pinen.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Pinen ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, welche eine grosse Anzahl bemerkenswerthester Umwandlungen dieses Kohlenwasserstoffs kennen gelehrt, aber noch immer nicht zu einer befriedigenden Aufklärung seiner Constitution geführt haben. Um weiteren Einblick in die Atomgruppierung des Pinens zu erlangen, haben wir dasselbe seit längerer Zeit methodisch abgebaut. Wir geben im Folgenden einen kurzen allgemeinen Ueberblick über die dabei erhaltenen Resultate, um auf dieser Grundlage durch einfache Formeln die theoretischen Anschauungen erläutern zu können, welche sich aus unserer Pinenarbeit ergeben. Später werden wir von dem so gewonnenen Standpunkte aus die Einzelheiten unserer Untersuchung eingehend erörtern und in mehreren Mittheilungen in dieser Zeitschrift veröffentlichen.

Wenn es sich darum handelt, die Structur einer organischen Verbindung zu ermitteln, braucht man, falls sie optisch activ ist, nicht ängstlich darauf zu achten, dass von den, verschiedene Configurationen zeigenden Stereoisomeren eine völlig einheitliche zum Abbau verwendet wird. Zu den nachstehenden Versuchen hat

¹⁾ Rudewitsch fand neuerlich für Dekanaphten (aus Naphta) $d_{10}^{20} = 0.7929$.