

scheinend gebildete Sulfosäure aus; dieselbe konnte wegen Materialmangels noch nicht genau untersucht werden. Sie ist jedoch nicht leicht wasserlöslich. Gegen kalte Lauge ist das Diphtaläthen unempfindlich; kochende Lauge zersetzt es allmählich. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 75.0, H 2.8.

Gef. » » 75.1, » 3.3.

Triketohydrinden (Indantrion).

Dieser Körper konnte noch nicht in zur Analyse ausreichender Menge gewonnen werden. Er entsteht neben dem Diphtalyläthen, wenn man zur Oxydation 3—3 $\frac{1}{2}$ procentige Wasserstoffsperoxydlösung benutzt. Er geht beim Auskochen mit Eisessig in Lösung und fällt nach mehrtägigem Stehen der Lösung wieder aus. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet der Körper braungelbe, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Blättchen. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 190—206 $^{\circ}$.

Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1).

Dieselbe liegt wahrscheinlich in dem Product vor, das durch Einwirkung von 4 Mol. Persulfat auf eine neutral gehaltene Lösung von Diketohydrinden erhalten wird. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz aus, das noch nicht genauer untersucht wurde. Es ist voraussichtlich das Kaliumsalz obiger Säure.

Stuttgart, Februar 1897. Chemisch-technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

70. N. Zelinsky: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

[V. Abhandlung: Ueber die Isomerisation des Hexamethylens.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

Vor zwei Jahren¹⁾ hatte ich darüber berichtet, dass bei der Reduction des Jodids des Hexamethylenalkohols mittels Jodwasserstoffsäure eine Verbindung erhalten wird, welche nicht identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff, der aus dem gleichen Jodid bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht. Damals wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass das bei höherer Temperatur auf erstem Wege gewonnene Product ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe vorstellen müsse: einerseits aus Hexamethylen, und andererseits

¹⁾ Diese Berichte 28, 1022.

aus Hexahydrobenzol (von Wreden und Kischner¹⁾ durch Reduction von Benzol erhalten) bestehend.

Ich habe in Folge dessen die Veränderungen im Chemismus des Hexamethylens bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dabei Beweise für die Unbeständigkeit des Hexamethylenringes und seine Verwandlung in eine beständigere isomere cyclische Modification, deren Ring nicht mehr 6-gliedrig erscheint, erbringen können.

Von cyclischen Kohlenwasserstoffen der Formel C_6H_{12} lässt die Theorie folgende Fälle voraussetzen:

Hexamethylen, Methylpentamethylen, Dimethyltetramethylen und Trimethyltrimethylen.

Mit Berücksichtigung der Baeyer'schen Spannungstheorie erscheint bei der Isomerisation des Hexamethylens die Bildung von Methylpentamethylen besonders begünstigt, und hat das vorliegende experimentelle Material eine derartige Voraussetzung sehr wahrscheinlich erscheinen lassen.

Erhitzt man 30 g des Jodids²⁾ mit dem 8—10fachen Volumen Jodwasserstoffsäure (1.96) 6 Stunden lang auf 230° , so genügt diese Zeitdauer völlig, um eine Umwandlung des Hexamethylenringes zu erzielen. Der in üblicher Weise aus dem Reactionsproduct isolirte und gereinigte Kohlenwasserstoff wurde über Natrium destillirt, wobei zwei Fractionen erhalten wurden:

- a) $70-82^{\circ} = 6 \text{ g}$
 b) $82-250^{\circ} = 6 \text{ g}$ (s. Anmerk.)

Die weitere Fractionirung des ersten Theiles ergab:

1. $71-73^{\circ} \quad 4 \text{ g}$
 2. $73-75^{\circ} \text{ ca. } 1 \text{ g}$
 3. $75-85^{\circ} \text{ ca. } 1 \text{ g}$

Die Fraction $71-73^{\circ}$ nochmals fractionirt lieferte:

- I. $71-71.5^{\circ} = 0.5 \text{ g}$
 II. $71.5-72.5^{\circ} = 3 \text{ g}$ } bei 742 mm .

Der Kohlenwasserstoff $71.5-72.5^{\circ}$ siedet um $8-9^{\circ}$ niedriger als Hexamethylen³⁾ und hat ein bedeutend geringeres spec. Gewicht $d_{40}^{21^{\circ}} = 0.7501$. Der Brechungsindex n ergab sich $= 1.4105$ bei 18° , woraus sich die Molekular-Refraction zu 27.76 berechnet, während die

¹⁾ Ann. d. Chem. **187**, 163; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1894**, 375.

²⁾ Dieses Jodid wurde aus Hexamethylenketon- und letzteres aus Pimelinsäure nach Baeyer gewonnen.

³⁾ Ann. d. Chem. **278**, 111; diese Berichte **28**, 1022.

Anmerkung. Die Fraction b) $82-250^{\circ}$ ergab als Haupttheil eine zwischen $205-210^{\circ}$ siedende Verbindung, deren Analyse für die Formel $C_{12}H_{22}$ spricht. Gef. C 86.93, H 13.06. Berechn. C 86.75, H 13.25.

Theorie für den gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{12} 27.62 verlangt. Die Analyse führte zu der Formel C_nH_{2n} .

Analyse: Ber. Procente: C 85.71, H 14.28.
Gef. „ „ 85.81, „ 14.11.

Die gesättigte Natur dieses Kohlenwasserstoffes geht auch aus dem Verhalten zu Brom hervor. Erst nach längerer Einwirkung tritt langsame Entfärbung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Concentrirte rauchende Salpetersäure (1.5), durch Durchleiten von Luft von Stickstoffoxyden befreit, wirkt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Kohlenwasserstoff ein. Setzt man einige Tropfen desselben zu etwa 1 ccm Salpetersäure hinzu, so tritt starke Erwärmung bis zum Sieden des Gemisches auf. Ein gleiches Verhalten zeigt auch Dimethylpentamethylen¹⁾, worauf ich schon hingewiesen habe. Ebenso verhält sich zu Salpetersäure das Hexahydrobenzol (Sdp. $72^0 - 73^0$ und sp. Gewicht $d_{10}^{20} = 0.7488$) von Kischner²⁾.

Die von mir und meinen Mitarbeitern synthetisch erhaltenen sechsgliedrigen Polymethylenwasserstoffe³⁾ zeichnen sich alle aus durch eine viel grössere Beständigkeit gegenüber Salpetersäure der oben bezeichneten Stärke und werden erst bei längerer Berührung allmählich von derselben gelöst. Somit erscheint es wohl kaum zweifelhaft, dass der vorliegende Kohlenwasserstoff vom Sdp. $71.5 - 72.5^0$ nicht mehr den sechsgliedrigen Ring aufweist.

Welcher Kern mag nun diesem Isomerisationsproduct des Hexamethylenkohlenwasserstoffes zu Grunde liegen? ! Theoretische Erwägungen lassen bei den Reactionsbedingungen (Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und hohe Temperatur) eine grössere Beständigkeit von dem fünfgliedrigen Ring erwarten, umsomehr als bei der Unbeständigkeit des Trimethyleurings wenig Wahrscheinlichkeit für eine grössere Beständigkeit des Tetramethylenringes gegenüber der Pentamethylenform vorliegt. Ich sehe mich daher veranlasst, in dem erhaltenen Kohlenwasserstoff Methylpentamethylen anzunehmen.

Vergleichen wir die physikalischen Constanten zweier Isomeren gleicher chemischer Function, aber verschiedener cyclischer Zusammensetzung, so sehen wir, dass die Siedepunkte und die spec. Gewichte dieser isomeren Verbindungen sich scharf von einander unterscheiden. — Das niedrigere spec. Gewicht und der niedrigere Siedepunkt sind immer den Pentamethylenderivaten eigen. Als Beispiele mögen folgende dienen:

1) Diese Berichte 29, 405.

2) loc. cit.

3) Diese Berichte 28, 780, 1341, 2943; 29, 214, 403, 729.

	Sdp.	spec. Gew.
1. Methylhexamethylen (C_7H_{14})	101—102 ⁰	$d_{40}^{18^0} = 0.7647$ }
1.3-Dimethylpentamethylen (C_7H_{14})	93 ⁰	$d_{40}^{20^0} = 0.7543$ }
2. α -Methylhexamethylenketon ($C_7H_{12}O$)	165—166 ⁰	$d_{40}^{18^0} = 0.9246$ }
1.3-Dimethylpentamethylenketon ($C_7H_{12}O$)	147.5—148 ⁰ 1)	$d_{40}^{21^0} = 0.8953$ }
3. 1.3.4-Trimethylhexamethylenketon ($C_9H_{16}O$)	190—191 ⁰	$d_{40}^{18^0} = 0.9129$ }
1.3-Diäthylpentamethylenketon ($C_9H_{16}O$)	185—186 ⁰	$d_{40}^{18^0} = 0.8917$ }
4. Hexamethylenketon ($C_6H_{10}O$)	155—156 ⁰	$d_{40}^{21^0} = 0.9430$ }
β -Methylpentamethylenketon ($C_6H_{10}O$)	143—145 ⁰ 2)	$d_{30^0}^{20^0} = 0.9042$ }
5. Hexamethylenalkohol ($C_6H_{12}O$)	158—159 ⁰	$d_{40}^{20^0} = 0.9440$ }
β -Methylpentamethylenalkohol ($C_6H_{12}O$)	150—152 ⁰	$d_{30^0}^{19^0} = 0.9095$ }

Gleichartige Unterschiede sind auch bei den übrigen Derivaten (Alkohole, Bromide etc.) dieser Verbindungen beobachtet worden. Somit hat der Rückschluss aus dem Siedepunkt und dem spec. Gewicht isomerer cyclischer Verbindungen auf ihre Zugehörigkeit zum fünf- oder sechsgliedrigen Ring seine Berechtigung. Vergleichen wir nun die Constanten des Hexamethylens mit denen des isomeren Kohlenwasserstoffs vom Sdp. 71.5—72.5⁰:

	Sdp.	spec. Gew.
Hexamethylen (C_6H_{12})	79—79.5 ⁰ (Baeyer)
» »	81—82 ⁰	$d_{40}^{20^0} = 0.7764$ } (Zelinsky)
Isomerisirtes Hexamethylen = Methylpentamethylen (?) (C_6H_{12})	71.5—72.5 ⁰	$d_{40}^{21^0} = 0.7501$ } »
Methylpentamethylen (C_6H_{12})	70—71 ⁰	(Freer und Perkin ³⁾),

so sehen wir augenscheinliche Unterschiede gleicher Art, was für die Zugehörigkeit der neuen Verbindung zu fünfgliedrigen Ringen sprechen könnte.

Um einen weiteren Anhalt zur Lösung dieser Frage zu gewinnen, habe ich aus dem β -Methylpentamethylenalkohol von Semmler (diese Berichte 26, 775) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 290¹ und 8-stündige Erhitzungsdauer den zugehörigen Kohlenwasserstoff

1) Ein Keton dieses Siedepunktes 147.5—148⁰ wurde aus der fumaroiden Dimethyladipinsäure (Schmp. 140—141⁰) erhalten.

2) Semmler giebt für dieses Keton den Siedepunkt 141—143⁰ an. Diese Berichte 25, 3515.

3) Journ. Chem. Soc. 53, 215.

dargestellt¹⁾. Diese hohe Temperatur wurde absichtlich eingehalten im Hinblick auf die Beständigkeit des Pentamethylenringes. Die Fractionirung des gereinigten Productes ergab:

Aus 5 g Alkohol:

- I. 91—94° = 2 g
 II. 94—100° = ca. 1 »
 III. 100—220° = ca. 1 »

aus I wurden weiter isolirt bei:

71.5—72.5° = 1.5 g: (740 mm.)

$d_{40}^{180} = 0.7473$; $n = 1.4104$ bei 18°; die Molekularrefraction = 27.87;

Theorie 27.62 für C_6H_{12} . Salpetersäure wirkt leicht auf diesen Kohlenwasserstoff ein.

Analyse: Ber. Procente: C 85.71, H 14.28.
 Gef. » » 85.42, » 14.26.

Somit wurde fast völlige Uebereinstimmung in Siedepunkt, spec. Gewicht und Lichtbrechungsvermögen mit der aus Hexamethylenjodid gewonnenen Verbindung constatirt. Trotzdem bleibt aber die Frage noch offen, ob nicht etwa beide Kohlenwasserstoffe dem Tetramethylenring angehören und somit Dimethyltetramethylen vorstellen, wenn zwar solches weniger wahrscheinlich erscheint. Um dieses zu entscheiden, sind in meinem Laboratorium Versuche im Gange, ausgehend von substituirten Glutarsäuren Derivate des Tetramethylenringes zu erhalten.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass selbst Methylhexamethylen für sich mit Jodwasserstoffsäure erhitzt einer Isomerisation unterliegt, worüber ich später berichten werde.

71. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Beziehungen der Azoninumbasen zu den Safraninen.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Vor etwa 3 Jahren wurden von dem Einen von uns Ammoniumverbindungen beschrieben, welche durch Addition von Jodmethyl oder Jodäthyl an Phenazin, Naphtazine, Naphtophenazin entstehen²⁾. Es wurde dabei auf die grosse Veränderlichkeit der betreffenden Basen aufmerksam gemacht, sowie die Analogie dieser Verbindungen mit dem Chinoliniumhydroxyd und Acridiniumhydroxyd erwähnt, über

¹⁾ Von Markownikow und Konowalow ist der Kohlenwasserstoff aus β -Methylpentamethylenalkohol im J. d. Russ. Chem. Ges. Abth. II, 1896, 125 kurz erwähnt ($d_{00}^{00} = 0.76829$, Sdp. = 71.5—72°).

²⁾ O. Fischer und Franck, diese Berichte 26, 179 und 26, 183.