

methylenkohlenwasserstoffe sei. Aber wenn er dieser Constante eine so grosse Bedeutung zuschreibt, was wirklich ganz richtig ist, so hätte er darauf hinweisen sollen, dass dies im Moskauer Laboratorium schon längst in Rücksicht genommen war; es wurde darüber wiederholt in den Sitzungen der chemischen Abtheilung gesprochen im Beisein Zelinsky's. Deshalb wird immer bei der Untersuchung flüssiger Körper das spec. Gew. genau bestimmt¹⁾ u. s. w.

In wie weit es wünschenswerth sei, dass in einem und demselben Laboratorium dasselbe Thema bearbeitet wird, beweist Zelinsky's letzte Publication, welche er etwa eine Woche später an die »Berichte« richtete, als ich in Moskau die Resultate, zu welchem ich nach derselben Methode gekommen bin, mitgetheilt habe¹⁾.

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April.

220. W. Markownikoff: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyclische Verbindungen bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 20. April.)

Seit Berthelot's klassischen Untersuchungen über die reducirende Wirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur ist diese Methode wiederholt zur Hydrogenisation aromatischer Verbindungen benutzt worden. Ueber diese Reaction war man zu folgenden Anschauungen gekommen.

In den neuen, mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure gebildeten Substanzen behalten die Kohlenstoffatome denselben gegenseitigen Zusammenhang, den sie in der Muttersubstanz besaßen, d. h. es tritt bei der Reaction keine Verschiebung der Kohlenstoffatome oder Isomerisation ein. Bei der Hydrogenisation der aromatischen Kohlenwasserstoffe resp. Phenole u. a. werden immer Moleküle gebildet mit derselben Zahl von Kohlenstoffatomen wie in der Muttersubstanz. Der ganze Mechanismus der Reaction wurde als eine einfache Addition von Wasserstoffatomen zu dem aromatischen Kern betrachtet, und die Reduction von gesättigten cyclischen Alkoholen resp. Jodiden als einfacher Ersatz des Hydroxyls resp. Jods durch Wasserstoff. Diese Ideen sind klar durch die Benennungen ausgedrückt wie: Hexahydrobenzol, Hexahydrotoluol, Tetrahydroterpen u. s. w. Es wurde vor-

¹⁾ Vergleiche z. B. Berkenheim, diese Berichte 25, 698.

²⁾ Zelinsky's Artikel hat kein Datum. Er ist von der Redaction mit $\frac{13.}{25.}$ Februar datirt.

ausgesetzt, dass Hexahydrobenzol ein cyclisches Hexamethylen, Hexahydrotoluol ein Methylhexamethylen sei u. s. w. Man kann aber schon in Berthelot's Untersuchungen einige Beispiele finden, welche Andeutungen für das Zerfallen der Moleküle geben. Aus Styrol erhielt er z. B. ausser $C_8H_{18}(C_6H_{16}?)$, auch Aethan und $C_6H_{14}(C_6H_{12}?)^1$.

Da diese Reaction häufig in meinen Untersuchungen, so wie auch in den Arbeiten meiner Schüler angewendet war, so ist man schon längst in unserem Laboratorium auf Grund der gesammelten Beobachtungen zur Ueberzeugung gekommen, dass die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur durchaus nicht so einfach und so einförmig vor sich geht, wie es gewöhnlich angenommen wird. In Rücksicht auf Zelinsky's ²⁾ Arbeit über die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Chlorhexamethylen finde ich es nothwendig, die gesammelten Beobachtungen schon jetzt zusammenzufassen.

Den ersten interessanten Hinweis in dieser Richtung gab uns Orloff's Untersuchung über die Hydrogenisation des Terpens und des Cymols ³⁾. Orloff hat gefunden, dass Pinen mit stark concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 260—280° kein einheitliches Product giebt. Ausser einem Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ entsteht dabei als Spaltungsproduct Toluol, das mittels seiner Dinetroverbindung (Schmp. 71°) nachgewiesen wurde. Camphercymol gab noch überraschendere Resultate. Schon bei 170° bildete sich in reichlicher Menge ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, der mit russender Flamme brannte (Propan?), und der bei 105—115° siedende Theil des Reactionsproductes bestand hauptsächlich aus Toluol. Es ergab sich also, im Widerspruch mit früheren Angaben, dass Pinen und besonders Cymol bei hoher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure einer mehr oder weniger bedeutenden Spaltung ihrer Moleküle unterliegen ⁴⁾.

Etwas später habe ich beim Triphenylmethan eine ebensolche tiefe Spaltung der Moleküle beobachtet. Dieser Kohlenwasserstoff gab bei 280° mit Jodwasserstoffsäure nur Benzol, Toluol und deren Hydrogenisationsproducte.

¹⁾ Jahresber. 1867, 345. Wie bekannt, äusserte Berthelot die Meinung, dass bei dieser Reaction immer entsprechende Paraffine — Hexan, Heptan u. s. w. erhalten werden.

²⁾ Diese Berichte 30, 387.

³⁾ Journ. russ. chem. Gesellsch. 1888, 45. Diese Arbeit hatte den Zweck die damals interessante Frage aufzuklären, in wie weit die Hydroterpene in ihrem chemischen Verhalten der Naphtenen ähnlich oder davon verschieden sind.

⁴⁾ Uebrigens erwähnt Berthelot, dass er mit Terpentinöl eine geringe Quantität eines Productes erhielt, welches unter 155° siedete. Bull. soc. Chim. t. II, 16.

Wir entnehmen noch ein interessantes Beispiel aus einer Arbeit über Campher ¹⁾. Mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) auf 200° erhitzt, lieferte Campher ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Jodiden, die in den Grenzen von 43—190° siedeten. In dem niedriger siedenden Theile wurde Methyljodid und Isopropyljodid unzweifelhaft nachgewiesen. Die Fraction 150—175° enthielt noch andere Jodide, die bei dem Destilliren sich theilweise zersetzten. Der kohlenwasserstoffhaltige Theil der Reactionproducte bestand aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in der Form von Nitroverbindungen entfernt werden konnten, und Naphtenen, $C_{10}H_{12}$, die zwischen 100 und 190° siedeten.

Es gelang mir schon damals, ausser den Spaltungen der Moleküle auch Fälle der Isomerisation zu beobachten. Zum ersten Male wurde die Isomerisation unzweifelhaft bei der Untersuchung der Derivate des Suberons nachgewiesen ²⁾.

Es ergab sich, dass Suberyljodid mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 250° vollkommen seine Structur verändert und, statt Suberon (Heptamethylen) zu liefern, sich gänzlich in das sogenannte »Hexahydrotoluol« verwandelt. Diese Beobachtungen haben mich schon damals veranlasst, einige früheren Arbeiten über die Hydrogenisation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu wiederholen.

Die Beschreibung der erhaltenen Resultate hatte ich bis zur Publication meiner Untersuchungen über cyclische Kohlenwasserstoffe aufgeschoben; jetzt theile ich kurz die Resultate dieser Arbeiten mit, in soweit sie die discutirte Frage berühren.

Bei der Hydrogenisation des Toluols erhielt ich mit Beihülfe von H. Karpowitsch Resultate, die in folgender Weise zusammengefasst werden könnten: Die Zusammensetzung des Hydrogenisationsproductes verändert sich in Abhängigkeit von der Quantität der Jodwasserstoffsäure, der Dauer des Erhitzens und der Temperatur. Bei 34 Vol. Jodwasserstoffsäure (1.96), 1 Vol. Toluol und 50 Std. langem Erhitzen auf 280° begann das Product von 82° zu destilliren, und der Haupttheil siedete bei 94—98°. Bei 25 Vol. Jodwasserstoffsäure und 6-stündigem Erhitzen auf 250°, und dann 4-stünd. auf 250—280° fing das erhaltene Product bei der Dephlegmation bei 90° an zu siedeln, und beinahe die Hälfte der Substanz bestand aus Toluol. Nach dem Entfernen der aromatischen Kohlen-

¹⁾ Die Untersuchung über die Einwirkung des Jodwasserstoffes auf Campher hat in unserem Laboratorium M. Gorbenko vor 4 Jahren angefangen, war aber genöthigt, seine Arbeit aufzugeben, ohne sie zu Ende geführt zu haben.

²⁾ Darüber wurde kurz im Journ. für prakt. Chem. 46, 104 und ausführlicher ib. 49, 430 berichtet.

wasserstoffe, dem Sieden über Natrium und sechs Dephlegmationen wurden Fractionen erhalten: 89—93°, 93—96°, 96—98°; (über die Hälfte der ganzen Substanz) und 98—100° (sehr wenig) B = 764 mm. Die Fraction 96—98° hatte $D_{20}^{20} = 0.7571$, übereinstimmend mit dem Werthe, welchen Lossen und Zander¹⁾ für Hydrotoluol gefunden haben, nämlich $D_{20}^{19} \left(\frac{19}{20} \right) = 0.7587$.

Aus der Fraction 98—100° wurde nur ungefähr 1 g mit dem Sdp. 99—101° herausfractionirt. Dieses Product gab mit Brom und Aluminiumbromid eine grosse Menge des Pentabromtoluols, Schmp. 284°. Diese Reaction, die, wie ich früher angegeben habe²⁾, dem Methylhexamethylen eigenthümlich ist, beweist, dass dieses Normalproduct der Hydrogenisation unzweifelhaft reichlich in der Fraction 99° bis 101° enthalten war. Die Hauptfraction 96—98° aber, welche für ein Hydrotoluol d. h. Methylhexamethylen gehalten wurde, enthält ausserdem wahrscheinlich noch ein weiteres Product der Isomerisation, das Dimethylpentamethylen, das bei 93°³⁾ siedet. In der Fraction 82° bis 96° ist noch eine kleine Quantität der Zersetzungsproducte, d. h. Methylpentamethylen (Sdp. 71—72°) vorhanden, da sie sich zum Theil in Salpetersäure löste. Nachdem ich die Umwandlung der Hexamethylenverbindungen in das Methylpentamethylen dargethan hatte⁴⁾, untersuchte ich in derselben Richtung auch die Heptanaphten- resp. Methylhexamethylenderivate.

Erhitzt man reines Heptanaphtenchlorid⁵⁾ mit starker Jodwasserstoffsäure, so ist die Reaction schon nach 2 Stunden bei 235—245° beendet. Es wurden 8 g mit 10 Vol. Jodwasserstoffsäure (1.96) 12 Stunden bei 250° erhitzt. In beiden Fällen entstanden Producte, die allen Eigenschaften nach dem aus Toluol erhaltenen gleich waren. Der Kohlenwasserstoff fängt an bei 90° zu siedend und der Haupttheil siedete bei 97—102°, dann gehen die höher siedenden Condensationsproducte über. Das ganze bis 125° siedende Destillat wurde mit rother Salpetersäure bearbeitet, wobei sich etwa 27 pCt. lösten. Beim Dephlegmiren über Natrium ging das gereinigte Product fast ganz von 90—103° über. Bei dem zweiten Fractioniren wurde ge-

1) Ann. d. Chem. 225, 109.

2) Ueber die Reaction der Hexamethylenkohlenwasserstoffe mit Br und AlBr₃ sagt Zelinsky: »Die Reaction, die zuerst von Gustavson für echte (?) aromatische Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen wurde«. Man könnte denken, dass sie für die cyclischen Kohlenwasserstoffe von Zelinsky gefunden wäre. Diese Berichte 28, 782.

3) Diese Berichte 29, 403.

4) Vergleiche die folgende Abhandlung.

5) Das Chlorid wurde aus Heptanaphten, Sdp. 100—102° dargestellt. Es siedet bei 157—159°.

sammelt: 1) bis 99° , 2) ca. $99 - 101^{\circ}$. Der kleine Rest ging vollständig bei $101 - 108^{\circ}$ über und verwandelte sich mit Brom und Aluminiumbromid in Pentabromtoluol.

Die Fraction $99 - 101^{\circ}$ ($B = 731$ mm) besass also, nach dem Barometerstand corrigirt, den Sdp. etwa $100 - 102^{\circ}$; ihr spec. Gew. $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.7623$; $D_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.7430$. Das war echtes Hydrotoluol oder Heptanaphten. Der bis 99° siedende Theil ging bei nochmaligem Dephlegmiren fast ganz bei $92 - 94^{\circ}$ über und hatte das spec. Gew. $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.7763$, $D_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.7561$. Zelinsky hat für sein Dimethylpentamethylen den Sdp. $92 - 94^{\circ}$ und spec. Gew. $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.7543$ angegeben.

Nachdem die Isomerisation des Hexamethylens in Methylpentamethylen nachgewiesen ist, wird eine Umwandlung von Methylhexamethylen in Dimethylpentamethylen sehr wahrscheinlich. Im Widerspruch mit einer solchen Vermuthung steht zwar die von Zelinsky behauptete Eigenschaft des Dimethylpentamethylens, sich in starker Salpetersäure zu lösen. Bis jetzt besitzen wir aber kein Muster zum Vergleich, da Zelinsky's Dimethylpentamethylen bei hoher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure erhalten ist und deshalb keine Garantie der Homogenität bietet.

Auffallend ist auch ein etwas höheres specifisches Gewicht der Fraction $92 - 94^{\circ}$ im Vergleich mit der von $99 - 101^{\circ}$.

Es ist jedenfalls aus dem Obengesagten zu schliessen, dass die Heptanaphtenverbindungen mit Jodwasserstoff bei hoher Temperatur einer partiellen Umwandlung unterliegen. Gleichzeitig wurde auch die Hydrogenisation der drei Xylole untersucht. Bei der Untersuchung des *o*- und *p*-Xylols haben mir die Herren Retzoff und Krascheninnikoff Beistand geleistet. Der allgemeine Gang der Untersuchung war folgender. Nach dem Erhitzen eines Xylols mit 20 Vol. gesättigtem Jodwasserstoff auf $265 - 280^{\circ}$ wurde das Product fractionirt und auf die Spaltungsproducte (Benzol und Toluol) geprüft. Nach dem Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte wurde das auf diese Weise von aromatischen Verbindungen befreite Product sorgfältig dephlegmirt, und die verschiedenen Fractionen auf das Verhalten zu rother Salpetersäure beim Erkalten geprüft und wieder fractionirt. Alle drei Xylole verhalten sich ganz ähnlich und geben als Spaltungsproducte Toluol in ziemlicher Menge. Benzol wurde nur in kleineren Quantitäten bei Hydrogenisation von *m*- und *p*-Xylol beobachtet. In dem von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Theile findet man immer Fractionen, die ihren Eigenschaften nach sich dem sogenannten Hexahydrotoluol völlig analog verhalten, d. h. sie bestehen aus einem Gemenge von Methylcyclohexan und methylirten Pentamethylenen.

Nach dem Behandeln mit Salpetersäure geben *o*- und *m*-Xylol als Hauptproduct der Reaction einen bei 118—120° siedenden Kohlenwasserstoff, der mit Brom und Aluminiumbromid in das Tetrabrom-*p*-xylol übergeht. Sein spec. Gew. ist $D_{0}^{0} = 0.7763$, $D_{3}^{20} = 0.7606$.

Ihren Siedetemperaturen und dem spec. Gew. nach könnte man die aus *o*- und *m*-Xylol entstehenden Kohlenwasserstoffe als identische betrachten¹⁾. Dafür spricht auch die Umwandlung beider Substanzen in Tetrabrom-*p*-xylol. Da aber diese letztere Reaction manchmal mit einer Verschiebung der Methylgruppe verbunden ist, so kann sie zur Entscheidung der Frage wenig Dienste leisten. Die Wanderung der Methylgruppen könnte auch unter dem Einflusse von Jodwasserstoff und hoher Temperatur geschehen. Obgleich wir jetzt keine genaueren Kenntnisse darüber besitzen, in wie weit Stellungen-Isomerie bei den Dimethylcyclohexanen in physikalischen Constanten ausgedrückt ist, so scheint es mir, dass bei solchen Isomeren ein nachweisbarer Unterschied in ihren Sdp. und spec. Gew. existiren sollte.

Um eine klare Vorstellung darüber zu gewinnen, wie und wann die verschiedenen Substanzen gebildet worden sind, die wir bei den Reactionen mit Xylofen gefunden haben, ist es nur noch nothwendig, die Einwirkung von Jodwasserstoff auf fertig gebildete Octonaphtenverbindungen zu erforschen. Dies wurde für *m*-Dimethylcyclohexanchlorid ausgeführt.

Reines $C_6H_9Cl(CH_3)_2$, Sdp. 173—175°, wurde mit 10 Vol. Jodwasserstoff (1.96) 10 Std. auf 250—260° erhitzt, obwohl der erste Versuch gezeigt hatte, dass schon nach 1½ Std. das gesammte Chlorid bei 200—230° sich in die Kohlenwasserstoffe verwandelt. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe siedeten mit Dephlegmator von 90—123°, hauptsächlich bei 117—119°. Dem in Reaction genommenen Chlorid entspricht ein Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 118—119°. Die Entstehung von niedriger siedenden Producten ist auch hier den Spaltungen und Isomerisationen zuzuschreiben. Man kann sogar behaupten, dass die Umwandlungen bis zur Bildung von Methylpentamethylen gegangen sind, da bei der Bearbeitung des ganzen, bis 127° gesammelten Theiles mit Salpetersäure etwa 20 pCt. in Lösung gingen. Die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe gaben nach zweimaliger Dephlegmation über Natrium Fractionen: 1) 108—117° (sehr wenig); 2) 117 bis 119° (Haupttheil); 3) über 119° (sehr wenig). Die Fraction 117 bis 119° bei $B = 738$ mm hat das spec. Gewicht. $D_{0}^{0} = 0.7689$,

¹⁾ Durch Reduction des *m*-Dimethylhexamethylenjodids mit Zink und Salzsäure habe ich neulich den entsprechenden Kohlenwasserstoff dargestellt, Sdp. 118—119°; ($B = 738$ mm), spec. Gew. $D_{0}^{0} = 0.7737$; $D_{3}^{20} = 0.7587$, welchen ich als reinen betrachte.

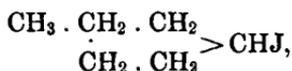
welches dem für *m*-Dimethylcyclohexan gefundenen $D_{00}^{0'} = 7737$ fast gleich ist.

Zu den angeführten Beispielen der Spaltungen und Isomerisationen unter dem Einflusse des Jodwasserstoffs und hoher Temperatur kann man noch hinzufügen, dass M. Konowaloff¹⁾ bei der Hydrogenisation des Pseudocumols ein Product erhalten hat, dass ausser seinem Haupttheil — Nononaphten 1. 2. 4. resp. 1. 2. 4-Trimethylcyclohexan — noch Kohlenwasserstoffe enthielt, die von 80° zu sieden anfangen.

Tschitschibabin²⁾ fand, dass das Propylbenzol durch Hydrogenisation bei 270—280° grösstentheils gespalten und nur ein Viertel davon in einen Kohlenwasserstoff C₉H₁₈, Sdp. 140—142°, verwandelt wird.

Im nächsten Artikel werden die Umwandlungen besprochen, welche Amido- resp. Chlor-Hexanaphten mit Jodwasserstoff bei 250° erleiden, indem sie in isomeres Methylpentamethylen übergehen.

Was die Pentamethylenderivate anbelangt, so kann man im Augenblicke nur wenige Beispiele anführen, wo die chemischen Prozesse vor uns in einem genügend klaren Lichte erscheinen. Mit β-Amidomethylpentamethylen und dem entsprechenden Jodid



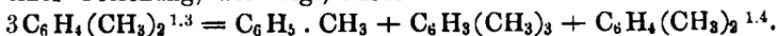
bei einer nicht über 250° reichenden Temperatur verläuft die Reaction ohne Complication, ausser der Bildung einer geringen Menge von Condensationsproducten. Es wird ein reiner Kohlenwasserstoff erhalten, der sich vollkommen identisch mit dem Methylpentamethylen erwies. Das tertiäre Amin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$, erleidet aber unter denselben Bedingungen eine weit tiefere Umwandlung, indem es sogar in eine Verbindung mit offener Kette übergeht. Mit Dimethylpentamethylen geht die Reaction wie es scheint ganz anders. Nach Zelinsky's und Stud. Rudzsky's³⁾ Untersuchungen gab das von ihnen erhaltene Jodid C₅H₇J(CH₃)₂ mit Jodwasserstoff bei 220° ein Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Siedepunkt unter 92° begann und bis 250° heraufstieg. Wenn die ursprüngliche Substanz dieser Chemiker genügend rein war, so deutet die Bildung niedriger siedender Producte wieder auf Spaltung und Isomerisation hin.

Die Condensationsproducte entstehen, wie mehrfach erwähnt wurde, immer, wenn die Bedingungen der Reaction zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen günstig sind. Sie bestehen hauptsächlich aus zwei- und drei-fach polymerisirten Naphtylenen, C_nH_{2n-2}.

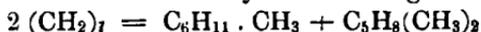
¹⁾ Dissertation 1889, S. 119. ²⁾ Journ. russ. chem. Ges. 1894, 4.

³⁾ Diese Berichte 29, 403.

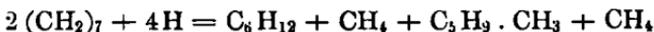
Im Lichte der angeführten Beobachtungen und allgemeinen Betrachtungen erscheinen die Reactionen mit Jodwasserstoff denen mit Schwefelsäure und besonders Aluminiumchlorid analog, die bei aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet wurden. Die Methylradicale werden theils abgespalten, theils umgestellt, theils aufgehäuft. Schematisch kann man eine solche Reaction, z. B. für eines der Xylole in einer Gleichung, wie folgt, ausdrücken:



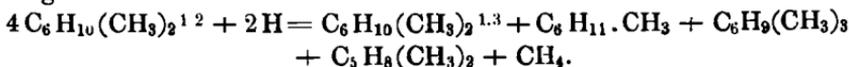
Bei den gesättigten cyclischen Verbindungen sind aber noch einige ihnen eigenthümliche Bedingungen vorhanden, die in der Zusammensetzung ihrer Kerne liegen und bedeutend complicirteren Reactionen Platz geben können. Wir wissen jetzt z. B., dass Heptamethylenderivate sich in Methylhexamethylenderivate verwandeln können; diese letzteren gehen aber ihrerseits in Pentamethylenverbindungen über. Z. B.:



Nebenbei kann sich auch die Reaction in einer anderen Richtung vollziehen.



Für ein Dimethylcyclohexan ist eine Complication folgender Art möglich:



Es sei noch erlaubt, zwei Schlussfolgerungen aus den gemachten Beobachtungen anzuführen: 1) die complicirten Seitenketten werden leichter, als das Methyl abgespalten, 2) die polymethylirten cyclischen Verbindungen werden desto leichter einer Abspaltung unterliegen, je mehr Methylgruppen sie enthalten.

Die angeführten Thatsachen erlauben auch noch eine Frage zu beantworten, nämlich: in welchem Moment der Hydrogenisation die Spaltungen und Isomerisationen auftreten. Das Auftreten des Benzols bei der Reaction mit *m*-Xylol, sowie des Toluols mit Cymol und den drei Xylole und die Bildung der Methyl- und Isopropyl-Jodide aus Campher bei 200° zeigen, dass eine Spaltung eintritt, bevor noch die Hydrogenisationsproducte gebildet sind.

Es ist interessant zu erforschen, ob die schon fertig gebildeten Polymethylenkohlenwasserstoffe einer Isomerisation unterliegen. Ich hoffe, diese Frage im nächsten Semester beantworten zu können.

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April 1897.