

## 221. W. Markownikoff: Ueber Methylcyclopentane verschiedenen Ursprungs und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 20. April.)

Die vor zwei Jahren angefangene Untersuchung hatte zum Zwecke, ein unzweifelhaft reines Methylpentamethylen darzustellen, um seine Eigenschaften kennen zu lernen und zu gleicher Zeit aufzuklären, ob dieser Kohlenwasserstoff nicht den Kern der Moleküle einiger mich interessirender Verbindungen bildet. In Untersuchung wurde deshalb genommen:

1) Die Säure  $C_6H_{11} \cdot CO_2H$ , welche von Aschan aus kaukasischer Naphta erhalten und anfangs von ihm für die Hexamethylencarbon-säure gehalten wurde, deren Structur aber bis jetzt unerklärt ist.

2) Kohlenwasserstoffe, die aus kaukasischer Naphta erhalten wurden und bei etwa  $70^\circ$  siedeten.

3) Die Isomerisationsproducte der Hexamethylenderivate.

Das angedeutete Programm ist nur in einigen Theilen ausgeführt, aber die erhaltenen Resultate erwecken genügendes Interesse, um sie zu veröffentlichen; da die Untersuchungen über Methylcyclopentan noch fortgesetzt werden, so möchte ich wünschen, sie ungestört zu Ende führen zu können.

Methylcyclopentan. Ueber diesen Kohlenwasserstoff machen Freer und Perkin jun. nur kurze Angaben; sie theilen nämlich nur den Siedepunkt  $70-71^{01)}$  ihres synthetischen Productes mit.

Im Februar des vergangenen Jahres habe ich mit M. Konowaloff<sup>2)</sup> diesen Kohlenwasserstoff dargestellt, von einer reinen  $\beta$ -Methyladipin-säure ausgehend. Es wurde gefunden, dass diese Säure, mit Natronkalk nach Semmler destillirt, ein Product giebt, welches Ketone enthält, die von  $95-146^\circ$  siedeten. Dieselben wurden mittelst doppelt-schwefligsauren Natriums ausgeschieden und sorgfältig fractionirt. Das reine Keton siedet bei  $143.5^\circ$  ( $B = 738.5$ );  $D_{0^\circ}^{0^\circ} = 0.9314$ ,  $D_{0^\circ}^{20^\circ} = 0.9144$ . Der daraus bereitete  $\beta$ -Alkohol, Sdp.  $150.5-151^\circ$  gab mit Jodwasserstoff (1.96) bei  $210^\circ$  einen Kohlenwasserstoff, welcher bei  $71.5-72^\circ$  ( $B = 742$ ) siedete. Spec. Gew.  $D_{0^\circ}^{0^\circ} = 0.76829$ ,  $D_{0^\circ}^{20^\circ} = 0.7508$ .

Die Analyse gab C 85.65 pCt, H 14.31 pCt; die Theorie fordert C 85.71 pCt, H 14.29 pCt.

Derselbe Kohlenwasserstoff wurde dann von mir durch Reduction des Jodids  $\beta C_5H_9J(CH_3)$ , Sdp.  $177-179^\circ$  mit dem Zinkkupferpaar erhalten. Das Product, von dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe befreit, siedete bei  $71-72^\circ$ ,  $B = 755$  mm.  $D_{0^\circ}^{0^\circ} = 0.76641$ .

1) Journ. Chem. Soc. 53, 214.

2) Journ. Rus. Ph.-Ch. Ges. 28, 125 (II).

Bei dem Erhitzen des Amido- $\beta$ -methylpentamethylens mit Jodwasserstoff (1.96) auf 250° wurde auch derselbe Kohlenwasserstoff erhalten, der ohne Rückstand bei 70—72.5° siedete;  $D_{0}^{0} = 0.76615$ ,  $D_{11}^{20} = 0.7508$ .

Reines Methylpentamethylen besitzt den Geruch von reinem Benzin; durch Beimischung hochsiedender Producte erhält es aber den Geruch des Petroleums. Es färbt sich mit Bromdämpfen. Eine Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure wirkt schwer darauf ein, sogar bei der Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffes. Aber rothe Salpetersäure reagirt beim Schütteln sehr stark darauf unter Erhitzung und Entwicklung einer großen Menge gasförmiger Producte, so dass bei der Reaction mit weniger Gramm des Kohlenwasserstoffes die Flüssigkeit aus dem Kolben hergeschleudert wird. Als Oxydationsproduct erscheint hier vorzugsweise Essigsäure. Bei 115—120° mit Salpetersäure, spec. Gew. 1.075, wird hauptsächlich das tertiäre Nitroproduct erhalten und zweibasische Säuren, die noch nicht untersucht worden sind.

Mit Brom und Aluminiumbromid entsteht ein krystallinischer unbeständiger Körper mit dem Schmp. 120—121° Die Verbindung ist wahrscheinlich mit derjenigen identisch, welche Kijner aus »Hexahydrobenzol« erhalten hat, mit dem Schmp. 124—125°, sowie auch mit der Substanz, die ich neulich aus Hexanaphten, resp. Hexamethylen auf dieselbe Weise dargestellt habe. Die Krystalle schmolzen bei 121—124° oder bei 124—125° und enthielten 88.53 pCt. Brom, was der Formel  $C_7H_5Br_7$  entspricht, die 87.92 pCt Brom fordert. Das ist ein weiteres interessantes Beispiel der Isomerisation des Hexamethylens zu Methylpentamethylen.

Kohlenwasserstoff aus kaukasischer Naphta. Schon längst wurde aus dem Naphtakohlenwasserstoffe mit dem Sdp. 69 bis 71° ein Chlorid erhalten, welches die Zusammensetzung  $C_6H_{11}Cl$  hatte. Die weiteren Untersuchungen wurden von mir und M. Kownaloff mit Beihülfe des Stud. Miller fortgesetzt.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit erhielt ich aus der tertiären Nitroverbindung resp. dem Amin, Sdp. 114<sup>1)</sup>, einen krystallinischen Alkohol, der etwa bei 136° siedete, und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff  $C_6H_{10}$ , Sdp. 73—74°.

Beim Erhitzen mit starkem Jodwasserstoff gab das Amin viel Condensationsproduct und einen Kohlenwasserstoff, der bei 68—73° siedete und das spec. Gewicht  $D_{0}^{0} = 0.7455$ ,  $D_{0}^{20} = 0.7268$  besass. Er rea-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1234. Wir haben schon damals angekündigt, dass zur Aufklärung der Frage, ob wir es hier mit Methylpentamethylenderivaten zu thun haben, wir auch mit der Darstellung des synthetischen Methylpentamethylens aus  $\beta$ -Methyladipinsäure, sowie auch nach anderen Methoden, beschäftigt sind.

girte heftig mit conc. Salpetersäure, aber etwa die Hälfte blieb darin ungelöst. Alle diese Eigenschaften deuten auf das Vorhandensein von einer ziemlichen Menge Hexan in den Reactionsproducten hin.

Gleizeitig mit tertiärem Nitroproduct erhielt man, obgleich in kleinerer Menge, auch eine secundäre Nitroverbindung, die bei der Reduction ein Amin gab, welches bei 120—122° siedete (hauptsächlich von 120—121°) und das spec. Gewicht  $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.8179$ ,  $D_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.8006$  hatte. Sein Chlorwasserstoffsalt trocknet zu einer vasinartigen Masse ein, die nur Spuren von Krystallisation zeigte.

$(C_6H_{11}.NH_3Cl).2PtCl_4$  ist ziemlich leicht in Wasser löslich, besonders in heissem; aus ungesättigter heisser Lösung scheidet es sich in Dendriten aus, die aus mikroskopischen dunkelgelben Nadelchen gebildet sind. Das getrocknete Salz ist wenig und langsam in kochendem Alkohol löslich und nach Abkühlen der Lösung scheidet es sich nicht wieder aus. Es zersetzt sich beim Schmelzen.

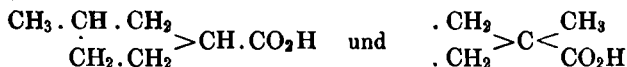
$C_6H_{11}.NH_3Cl.AuCl_3 + H_2O(?)$  löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus heissen Lösungen in feinen, blassgelben, glänzenden Blättchen. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Die Säure  $C_6H_{11}.CO_2H$  wurde in ihr Amid übergeführt, und daraus das Amin  $C_6H_{11}.NH_2$  erhalten. Es siedete bei 120—121° ( $B = 734$  mm); spec. Gewicht  $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.8189$ ,  $D_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.8025$ . Die vergleichenden Untersuchungen der Salze diesesamins, die bei genau denselben Bedingungen ausgeführt wurden, wie es bei dem oben beschriebenen secundären Amin geschah, ergeben völlige Identität ihrer Eigenschaften, mit dem einzigen Unterschied, dass das Golddoppelsalz niemals in Blättchen erhalten wurde, sondern immer in einfachen oder platten Nadelchen. Dies veranlasst uns, im Augenblick die beiden Amine als identisch zu betrachten. Aschan's Säure ist also eine Methylpentamethylencarbonsäure. Gegenwärtig ist die 1.2-Methylpentamethylencarbonsäure von Perkin jun. und Kollman<sup>1)</sup> bekannt, aber ihr Sdp. 219—219.5° und  $D_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1.0205$  unterscheiden sich von den Werthen, die wir für die von uns untersuchte Säure gefunden haben, nämlich Sdp. 215—216° ( $B = 746$  mm)  $D_{18^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0.9567$ . Mit der Säure 1.2 ist wahrscheinlich diejenige von Demianoff identisch; Sdp. 216—219°  $D_{18.5^{\circ}}^{18.5^{\circ}} = 1.015$ . Was aber Euler's<sup>2)</sup> Säure 1.3 d. h.  $\beta$ -Methylpentamethylencarbonsäure, anbelangt, so zweifelt Euler selbst an der Gleichartigkeit seines Präparates, das nahe um 220° siedete.

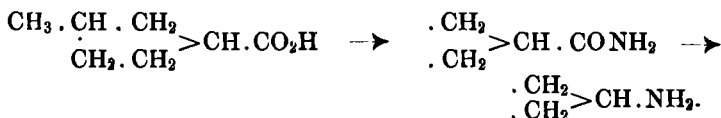
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 739. Journ. Chem. Soc. 1, 888.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2952.

Für Aschan's Säure bleiben somit nur zwei Formeln 1.3 und 1.1,



zur Auswahl. Die Säure 1.3 sollte in ein secundäres Amin übergehen:



Für dieses Amin haben wir Sdp. 124° und spec. Gewicht  $D_{\frac{0}{0}} = 0.8594$  beobachtet, was nicht mit den Werthen zusammenfällt, welche wir für das Amin aus Aschan's Säure gefunden haben<sup>1)</sup>.

Die Formel 1.1 ist wenig wahrscheinlich, da eine Säure von solcher Structur eine bedeutend niedrigere Siedetemperatur haben sollte, als die Säure 1.2; auch sollte das ihr entsprechende tertiäre Amin bei einer niederen Temperatur sieden, als es wirklich von mir und M. Konowaloff beim tertiären Amin des Methylpentamethylens beobachtet wurde. Es bleibt noch die Möglichkeit, dass Aschan's Säure eine stereoisomere Form von der Säure 1.2 vorstellt.

#### Methylpentamethylen aus Hexamethylen<sup>2)</sup>.

Die bei den Untersuchungen der Einwirkung des Jodwasserstoffs gesammelten Beobachtungen sprachen sehr zu Gunsten der Ansicht, dass das »Hexahydrobenzol« nichts anderes als Methylpentamethylen sei; deshalb wurde es interessant, das Verhalten des Jodwasserstoffs zu reinen Hexamethylenderivaten aufzuklären, unter den Bedingungen, bei welchen Hexahydrobenzol dargestellt wird. Die von uns erhaltenen Resultate haben die Vermuthung vollkommen bestätigt.

Die Versuche wurden mit Amido- und Chlor-Cyclohexan ausgeführt. Amidonaphten giebt die besten Resultate, wenn es mit verdünntem Jodwasserstoff längere Zeit auf 250° erhitzt wird, rauchender Jodwasserstoff veranlasst die Bildung von Condensationsproducten. Der mit Wasserdämpfen abdestillirte Kohlenwasserstoff ging hauptsächlich bei 70—76° über; der Rückstand siedete bis 82°, und es blieben noch etwas höher siedende Producte zurück. Bei nochmaligem Fractioniren des bei 70—76° gesammelten Theiles siedete er fast vollständig bei 70—73°; sein spec. Gewicht war  $D_{\frac{0}{0}} = 0.7600$ , also nur wenig nie-

<sup>1)</sup> Semmler hat das  $\beta$ -Amin aus dem 1.3-Ketoxim dargestellt, aber nur den Sdp. ca. 42° unter 12 mm Druck angegeben, diese Berichte 25, 3519.

<sup>2)</sup>  $\frac{5.}{17.}$  Februar in der Sitz. der Chem. Abth. d. Mosk. Ges. mitgetheilt.

driger, als es für das reine Methylpentamethylen gefunden war. Der Kohlenwasserstoff reagierte mit Salpetersäure ebenso wie »Hexahydrobenzol« und Methylpentamethylen. Es blieb kein Zweifel, dass bei den angegebenen Bedingungen eine Isomerisation eingetreten war, was auch durch folgende Untersuchungen bestätigt wurde.

20 g reinen Chlorhexamethylens wurden 11 Stunden lang mit 5 Volumen Jodwasserstoff (1.96) und etwas rothem Phosphor auf 250° erhitzt. Es wurde 10 g Kohlenwasserstoff statt der berechneten 14 g gebildet. Bei der Dephlegmation wurden 7.5 g bis 95° siedende Producte erhalten. Der Rückstand wurde stark bräunlich und erinnerte der Farbe und dem Geruche nach an rohe Naphta; er siedete bis ca. 250°. Der niedrig siedende Theil gab nach zweimaligem Dephlegmiren über Natrium ein Product mit dem Sdp. 70—73° und spec. Gewicht  $D_{20}^0 = 0.7601$ . Der Kohlenwasserstoff löste sich fast vollständig in starker Salpetersäure und gab mit verdünnter Säure hauptsächlich ein tertiäres Nitroderivat. Die etwas niedrigeren Werthe für das spec. Gewicht sowie auch für den Sdp. sind einer kleinen Beimengung von Hexan zuzuschreiben. Dadurch wurde die Vermuthung Kijners<sup>1)</sup> über die Identität des Hydrobenzols und des Methylpentamethylens experimentell vollständig bestätigt.

Das Erhitzen von Amidohexanaphten mit einem Ueberschusse rauchender Salzsäure auf 250° gab keine Anzeichen für die Bildung des Kohlenwasserstoffes. Nach Abdampfen der Säure blieb ein Salz, welches den Schmelzpunkt des salzsauren Amidohexamethylens, 197°, besass.

Bei dem 14-stündigen Erhitzen von reinem Chlorcyclohexan in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre auf 250—270° wurde auch keine Isomerisation beobachtet. Es trat eine theilweise Dissociation ein unter Bildung eines Naphtylens  $C_6H_{10}$  und Chlorwasserstoff; über die Hälfte des Chlorids blieb unverändert. Es ist daraus zu schliessen, dass eine hohe Temperatur allein, sowie auch mit Hülfe von Salzsäure keine isomerisirende Wirkung auf Hexamethylenverbindungen ausübt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

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

<sup>1)</sup> Journ. russ. chem. Ges. 1894, 375.