

in nach unten ragende Glasröhrchen auslaufende Durchbohrungen, durch welche der Inhalt der oberen Röhren in darunter gestellte Probirgläser auslaufen und mit Wasser vollständig herausgespült werden kann. In die beiden Probirgläser wird sodann die gleiche Anzahl Cubikcentimeter Phosphorwolframsäure gebracht, umgeschüttelt und der entstehende Niederschlag beobachtet. Man erkennt sofort und in allen Fällen, bei welchen die Elektrolyse genügend lange gedauert hatte, um reichliche Ueberführung zu bewirken, und der Strom schwach genug war um keine Strömungen durch Erwärmung zu veranlassen, dass das Dimethylpyron mit dem Wasserstoff zur Kathode wandert.

Die beschriebene Methode dürfte sich zur Untersuchung auch der anderen Oxoniumsalze eignen. Sie bietet den Vortheil, dass man zur Prüfung der basischen Eigenschaften nicht auf solche Säuren angewiesen ist, welche unlösliche Salze bilden und den weiteren, dass man die Substanzen unter den für die Existenz dieser complexen Ionen günstigsten Bedingungen, nämlich in Säurelösungen von hoher Concentration untersuchen kann.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juli 1902.

444. N. Zelinsky: Ueber optisch active, gesättigte, cyclische Kohlenwasserstoffe (active Naphtene)¹⁾.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 4. Juli 1902.)

Die optische Activität der Kohlenwasserstoffe verdient ganz besondere Aufmerksamkeit wegen der einfachen Zusammensetzung dieser Verbindungen.

Unter den wenigen Repräsentanten activer Kohlenwasserstoffe von der gemeinsamen Formel C_nH_{2n+2} sind nur diejenigen bekannt, die aus activem Amyljodid von Welt, Just, Guye und Amaral erhalten worden sind.

In einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung²⁾ habe ich Gelegenheit gehabt, auf eine Reihe optisch activer, ungesättigter, cyclischer Kohlenwasserstoffe — die einfachsten Abkömmlinge des Cyclopentens und Cyclohexens — hinzuweisen, in denen der Zusammenhang zwischen der Grösse des Drehungsvermögens einerseits und dem Vorhandensein einer Doppelbindung andererseits klar hervortrat.

¹⁾ In dem Sitzungsberichte der russ. phys.-chem. Ges. am 7. März 1902 mitgetheilt.

²⁾ Diese Berichte 35, 2488 [1902].

Was die gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe von einfacherer Zusammensetzung mit der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ anbetriift, so waren bis jetzt noch keine optisch activen Stellvertreter dieser Reihe bekannt.

Auf die Existenzfähigkeit solcher Kohlenwasserstoffe hinweisend, werde ich in dieser vorläufigen Mittheilung einige derselben beschreiben.

Optisch actives Dimethyl(1.3)-cyclopentan, $C_7 H_{14}$, wurde dargestellt, indem ich von dem unlängst¹⁾ von mir beschriebenen rechtsdrehenden Dimethyl(1.3)-cyclopentanol(3) ausging. Dieser Alkohol wurde in das entsprechende Jodid mit Hilfe eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure (1.96) bei gewöhnlicher Temperatur übergeführt. Das Dimethyl(1.3)-jod(3)-cyclopentan erwies sich als linksdrehend; $\alpha_D = -2^\circ 39'$ ($l = 0.25$ dcm).

Damit bei der Reduction die Abspaltung der Elemente des Jodwasserstoffs möglichst vermieden wird, wurden 11 g Jodid in dem fünffachen Volumen Eisessig, der bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigt worden war, gelöst und 10 g Zinkstaub allmählich unter Abkühlung des Kolbens eingetragen. Der Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf destillirt, mit Schwefelsäure und dann mit alkalischer Permanganatlösung, zur Entfernung von Spuren des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, gewaschen. Nachdem der Kohlenwasserstoff mit Chlorcalcium getrocknet worden war, ging er (3.5 g) ohne Rest bei $90.5 - 91^\circ$ ($B = 755$ mm) über. Von concentrirter Salpetersäure wird er sehr heftig angegriffen.

0.1220 g Sbst.: 0.3834 g CO_2 , 0.1580 g H_2O .

$C_7 H_{14}$. Ber. C 85.59, H 14.41.

Gef. » 85.77, » 14.48.

$$d_{40}^{18^\circ} = 0.7497 \text{ (Daraus MR}^2\text{) = 32.46.}$$

$$n_{18^\circ} = 1.4110 \text{ (Theorie für } C_7 H_{14} = 32.22.$$

$$\alpha_D = 0^\circ 20' \text{ (} l = 0.25 \text{ dcm); } [\alpha]_D = 1.78^\circ.$$

Optisch actives Dimethyl(1.3)-cyclopentan besitzt dieselbe Structur wie Dimethyl(1.3)-pentamethylen, das vor einigen Jahren von Zelinsky und Rudsky²⁾ synthetisch erhalten wurde. Um die Constanten des synthetischen inactiven Dimethylpentamethylens genauer zu bestimmen, habe ich seine Synthese, von etwas grösseren Mengen Dimethyladipinsäure ausgehend, wiederholt. Die Reduction des entsprechenden Jodids wurde bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Zink-Palladium⁴⁾ ausgeführt. Die Fraction $90 - 93^\circ$ des erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte 34, 3950 [1901].

²⁾ Hier — wie in den früheren Abhandlungen — ist der Berechnung der Molecularrefraction die Lorenz-Lorentz'sche Formel zu Grunde gelegt.

³⁾ Diese Berichte 29, 405 [1896].

⁴⁾ Zelinsky, Zink-Palladium-Reductions-methode. Diese Berichte 31, 3203 [1898].

Kohlenwasserstoffs lieferte, nach aufeinanderfolgender Behandlung mit Schwefelsäure und Permanganat, Dimethyl(1.3)-pentamethylen, dessen Hauptmenge bei $90.5-91^{\circ}$ ($B = 751$ mm), resp. $91-91.5^{\circ}$ (corr.) siedete.

0.1743 g Sbst.: 0.5479 g CO_2 , 0.2243 g H_2O .
 C_7H_{14} . Ber. C 85.72, H 14.28.
 Gef. » 85.73, » 14.29.

$$\left. \begin{aligned} d_{4^{\circ}}^{24^{\circ}} &= 0.7410 \\ n_{24^{\circ}} &= 1.4066 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Daraus MR} = 32.45. \\ &\text{Theorie für } \text{C}_7\text{H}_{14} = 32.22. \end{aligned}$$

Hieraus ist zu ersehen, dass, die optische Activität ausgenommen, die übrigen Constanten beider Dimethylpentamethylene übereinstimmen.

Optisch actives Methyl(1)-äthyl(3)-cyclopentan, C_8H_{16} , wurde aus Methyl(1)-äthyl(3)-cyclopentanol(3)¹⁾ erhalten. Letzteres wurde in das Jodid mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure (1.96) bei gewöhnlicher Temperatur übergeführt und das entstandene Methyl(1)-äthyl(3)-jod(3)-cyclopentan vermitteltst Zinkstaub und mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig reducirt. Nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und nachher mit Permanganat, ging der Kohlenwasserstoff, über Natrium fractionirt, fast vollständig bei $120.5^{\circ}-121^{\circ}$ ($B = 756$ mm) über.

0.1263 g Sbst.: 0.3979 g CO_2 , 0.1641 g H_2O .
 C_8H_{16} . Ber. C 85.72, H 14.28.
 Gef. » 85.91, » 14.43.

$$\left. \begin{aligned} d_{4^{\circ}}^{16^{\circ}} &= 0.7669. \\ n_{16^{\circ}} &= 1.4214. \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Daraus MR} = 37.06. \\ &\text{Theorie für } \text{C}_8\text{H}_{16} = 36.82. \end{aligned}$$

$\alpha_D = 0^{\circ} 50'$ ($l = 0.25$ dm); $[\alpha]_D = 4.34^{\circ}$.

Mit concentrirter Salpetersäure reagirt Methyl(1)-äthyl(3)-cyclopentan sehr leicht.

Optisch actives Dimethyl(1.3)-cyclohexan, C_8H_{16} .

Als Ausgangsmaterial diente das unlängst von mir erhaltene Dimethyl(1.3)-cyclohexanol(3)²⁾. Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, dass dieser Alkohol bei genauer Fractionirung in zwei Theile zerfällt, welche bei $66-68^{\circ}$ und $68-69^{\circ}$ (bei $B = 14$ mm) sieden. Die erste Fraction bleibt flüssig, die zweite erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Die Krystalle, aus heissem Petroläther umkrystallisirt, scheiden sich in feinen, äusserst weichen, büschelig geordneten Nadelchen aus und schmelzen bei $71-72^{\circ}$. Der Alkohol besitzt einen an-

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 34, 3952 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 2880 [1901].

genehmen, erfrischenden Geruch und verflüchtigt sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0.0957 g Sbst.: 0.2641 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 75.26, » 12.54.

Das krystallinische Dimethyl(1.3)-cyclohexanol(3) ist stereoisomer mit dem früher von mir (loc. cit.) beschriebenen flüssigen Alkohol. Aehnlich Letzterem ist es optisch activ; in Petroläther aufgelöst, hat es $[\alpha]_D = 7^\circ 15'$.

Dimethyl(1.3)-jod(3)-cyclohexan, aus diesem Alkohol in üblicher Weise dargestellt, siedet fast ohne Zersetzung bei 83.5—84.5° (B = 16 mm).

0.2874 g Sbst.: 0.2827 g AgJ.

C₈H₁₅J. Ber. J 53.28. Gef. J 53.15.

$\alpha_D = 3^\circ 3'$ (l = 0.25 dcm).

Unter den oben erwähnten Bedingungen reducirt, lieferte das Jodid einen Kohlenwasserstoff, der, nach Behandlung mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Permanganat, eine Siedetemperatur von 119.5—120° (B = 739 mm) aufwies.

0.1199 g Sbst.: 0.3775 g CO₂, 0.1548 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.59, H 14.41.

Gef. » 85.86, » 14.44.

Seine Constanten waren:

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{26} = 0.7661. \\ n_{26}^{26} = 1.4218. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus MR} = 37.13. \\ \text{Theorie für C}_8\text{H}_{16} = 36.82. \end{array}$$

Dimethyl(1.3)-cyclohexan besitzt schwache Rechtsdrehung: $\alpha_D = 0^\circ 8'$ (l = 0.25 dcm).

Hinsichtlich seiner Structur ist es identisch mit dem ersten synthetischen, von mir¹⁾ erhaltenen Naphten (1.3-Dimethylhexamethylen).

Optisch actives Methyl(1)-äthyl(3)-cylohexan, C₉H₁₈, wurde aus rechtsdrehendem Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclohexanol-(3)²⁾ erhalten (bei der Reduction seines Bromids oder Jodids). Methyl(1)-äthyl(3)-brom(3)-cyclohexan besitzt folgende Eigenschaften:

Siedetemp. 90—92° (B = 20 mm). $d_{40}^{16} = 1.1828$; $\alpha_D = 1^\circ 2'$ (l = 0.25 dcm).

Zwecks Ueberganges zu dem Kohlenwasserstoffe ist es vortheilhafter, von dem betreffenden Jodid auszugehen. Das rohe Jodid, das bei der Bearbeitung von Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclohexanol-(3) mit Jodwasserstoffsäure (1.96) in der Kälte entstand, wurde unter den erwähnten Bedingungen der Reduction unterworfen. Es resultirten, nach der

¹⁾ Diese Berichte 28, 781 [1895].

²⁾ Diese Berichte 34, 2881 [1901].

Destillation mit Wasserdampf und aufeinanderfolgender Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Permanganat, 6 g Kohlenwasserstoff (aus 17 g Jodid), die ohne Rückstand bei 147—148° (B = 743 mm), bezw. 148—149° (corr.) siedeten.

0.1308 g Subst.: 0.4106 g CO₂, 0.1680 g H₂O.

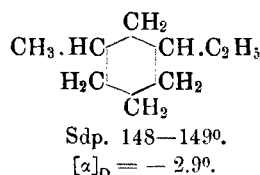
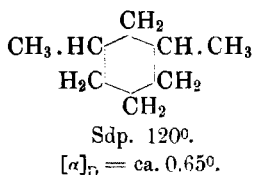
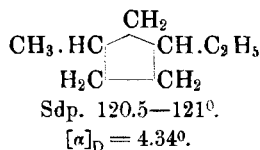
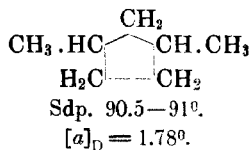
C₉H₁₈. Ber. C 85.72, H 14.28.

Gef. » 85.61, » 14.27.

$$\begin{aligned} d_{40}^{17} &= 0.7896. \left\{ \begin{array}{l} \text{Daraus MR} = 41.66. \\ \text{Theorie für C}_9\text{H}_{18} = 41.43. \end{array} \right. \\ n_{17} &= 1.4353. \\ \alpha_D &= -0.34' \quad (l = 0.25 \text{ cm}); [\alpha]_D = -2.9^\circ. \end{aligned}$$

Hieraus ist zu ersehen, dass die optische Activität mit dem Ersetze einer Methylgruppe durch eine Aethylgruppe, d. h. mit dem Uebergange von Dimethyl-(1.3)- zu Methyl(1)-äthyl(3)-Cyclohexan, unter gleichzeitiger Veränderung des Drehungszeichens, an absoluter Grösse zunimmt.

Die hier beschriebenen Kohlenwasserstoffe müssen folgende Structur haben:



Wenn man die vorstehenden Formeln stereochemisch aufbaut, kann man leicht sehen, dass für Dimethyl(1.3)-cyclopentan und Dimethyl(1.3)-cyclohexan nur solche Formen optisch activ sein können, deren beide Methylgruppen in der *cis-trans*-Lage sich befinden; nur unter dieser Bedingung wird ihr Formelbild enantiomorph sein. Was Methyl(1)-äthyl(3)-cyclopentan und Methyl(1)-äthyl(3)-cyclohexan anbetrifft, so sind für jedes derselben je zwei enantiomorphe Formen möglich; diese Beziehungen werden in folgender Weise ausgedrückt:

