

der Vorschrift von Eichengrün und Einhorn¹⁾ aus Anhydroecgonindibromid bereiteten Präparate verglichen, ohne irgend eine Abweichung von den Angaben dieser Autoren zu finden. Der aus Tropinon entstehende Dihydrobenzaldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, röthet eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung, ist gegen Permanganat völlig unbeständig und reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung (Unterschied von Benzaldehyd). Er siedet nicht ohne Zersetzung bei 170°.

Der Beschreibung von Eichengrün und Einhorn habe ich nur hinzuzufügen, dass der Dihydrobenzaldehyd in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure beträchtlich leichter löslich ist²⁾.

Zum Zweck der Analyse habe ich den Aldehyd in das von Eichengrün und Einhorn genau untersuchte Phenylhydrazon übergeführt, welches allerdings nur recht schwierig in gut krystallisiertem, analysenreinen Zustand zu erhalten ist; das zweimal aus möglichst wenig Alkohol unter Lichtabschluss umkrystallisirte, feine gelbe Nadelchen bildende Hydrazon schmolz bei 125° (Schmelzp. nach Eichengrün und Einhorn 127—128°). Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dihydrobenzylidenphenylhydrazons.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: C 78.78, H 7.07, N 14.14.

Gef. » » 78.65, » 7.23, » 14.36.

Mit der Fortsetzung der Untersuchung des Tropinons und der Darstellung anderer Ketone der Tropicgruppe mittels des oben beschriebenen Verfahrens bin ich beschäftigt; ich erlaube mir daher die Bitte an die Fachgenossen, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

73. N. Zelinsky und M. Rudsky: Synthetische Versuche in der Pentamethylenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Im Anfang des vorigen Jahres³⁾ hatte der Eine von uns mitgetheilt, dass Dimethyladipinsäuren sich, wie nach früheren Beobachtungen⁴⁾ zu erwarten war, leicht in ein cyklisches Keton und letzteres in den zugehörigen Alkohol überführen lassen. Seit einiger Zeit ist

¹⁾ Diese Berichte 23, 2880.

²⁾ Die nämliche Eigenschaft kommt nach Ladenburg dem Propylen ($C_7H_{10}O$) zu (Ann. d. Chem. 217, 139).

³⁾ Diese Berichte 28, 780.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 4002; Journ. d. russ. chem. Ges. 1894, 613.

es gelungen, auch den entsprechenden Kohlenwasserstoff, Dimethylpentamethylen¹⁾, in reinem Zustande zu gewinnen, und wollen wir in Folgendem unsere Versuche näher beschreiben.

Die symm. Dimethyladipinsäuren (50 g) wurden in kleinen Portionen mit der doppelten Menge Calciumhydroxyd der Destillation unterworfen. Die erhaltenen Destillate ergaben nach sorgfältiger Fractionirung 16 g des bei 145—147° siedenden analysenreinen Ketons.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O$.

Procente: C 75.00, H 10.71.

Gef. » » 74.94, » 10.73.

Das spec. Gew. $d_{40}^{20} = 0.8934$.

Dieses Keton ist leicht löslich in Alkohol, sowie in Aether, fast unlöslich in Wasser, und giebt mit saurem schwefligsaurem Natron keine Verbindung. Analog verhalten sich auch das Dimethylhexamethylenketon²⁾, das Trimethylhexamethylenketon³⁾ und das Diäthylhexamethylenketon⁴⁾, über welche vorläufige Mittheilungen schon erschienen sind. Da die letztere Eigenschaft seiner Zeit dort nicht erwähnt worden ist, so sei dieselbe hiermit nachgetragen.

Das Keton wurde in üblicher Weise in ätherischer Lösung unter Wasserzusatz mit Natrium reducirt und dabei 12 g des Alkohols erhalten, der bei 154° (744 mm Druck) siedete.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.

Gef. » » 73.61, » 12.00.

Der Dimethylpentamethylenalkohol ist in Aether und Alkohol leicht löslich und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Das spec. Gew. beträgt $d(0^\circ) = 0.9224$.

Der Alkohol wurde bei 100° mit einem Ueberschuss von conc. Jodwasserstoffsäure (1.96) erhitzt und dabei 16 g des Jodids erhalten, das bei gewöhnlichem Druck sich nicht ohne Zersetzung destilliren liess.

Versuche, das Jodid in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Zink und Salzsäure in den Kohlenwasserstoff überzuführen, ergaben wenig befriedigende Resultate, dagegen konnte man leicht zum Ziele gelangen durch sechsstündiges Erhitzen des Jodids mit dem zehnfachen Volumen Jodwasserstoffsäure (1.96) auf 220°.

Das Reactionsproduct — ein helles, leichtes Oel — wurde in üblicher Weise mit Alkali und Säuren (conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure) gewaschen, getrocknet und über Natrium fractionirt:

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 1895, 448.

²⁾ Diese Berichte 28, 781.

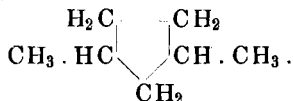
³⁾ Diese Berichte 28, 2945.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1342.

I.	— 92°	— 0.3 g	} bei 743 mm Druck.
II.	92—94°	— 3 g	
III.	94—100°	— 0.5 g	
IV.	100—220°	— 0.6 g	
V.	220—250°	— 0.8 g	

Die Hauptfraction II ging bei nochmaliger Fractionirung fast vollständig bei 93° über. Der Kohlenwasserstoff Dimethylpentamethylen ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit reinem Petroleumgeruch, siedet bei 93° (743 mm) und hat ein spec. Gew. $d_4^{20} = 0.7543$.

Der Entstehung nach hat das Dimethylpentamethylen die nachstehende Constitution:



Die Dampfdichte (Victor Meyer'sche Methode) ergab 3.54, während die Theorie für C_7H_{14} 3.39 verlangt.

Mit Hülfe des Abbé'schen Refractometers wurde der Brechungsindex $n = 1.4130$ bei 20° gefunden. Daraus berechnet sich das Molekularbrechungsvermögen zu 32.38 nach der Lorentz'schen Formel, während die theoretisch berechnete Molekularrefraction für den gesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{14} 32.22 beträgt.

Bromdämpfe färben den Kohlenwasserstoff augenblicklich. Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid bildet sich ziemlich leicht ein krystallinisches Bromirungsproduct; über die chemische Natur dieses Bromids hoffe ich bald Näheres mitzuthellen.

Setzt man einige Tropfen des Kohlenwasserstoffs zu rauchender (schwach gelblich gefärbter) Salpetersäure zu, so lösen sie sich unter starker Wärmeentwicklung in derselben beim Schütteln auf. Dieses Verhalten des Pentamethylen-Kohlenwasserstoffs unterscheidet denselben wesentlich von den synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffen der Hexamethylenreihe, indem letztere der Einwirkung rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einen grösseren Widerstand entgegensetzen und nur sehr langsam oxydirt werden. Somit ist es nach dieser Beobachtung sehr wahrscheinlich, dass der Pentamethylenring weniger beständig ist, als der analoge Hexamethylenring.