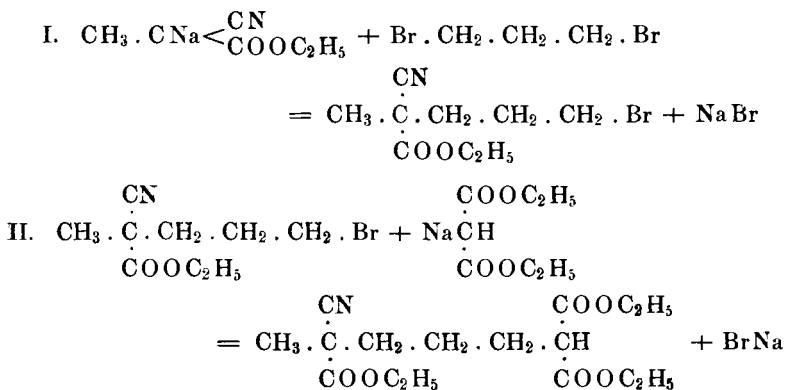


124. N. Zelinsky und A. Generosow: Untersuchungen
in der Hexamethylenreihe.

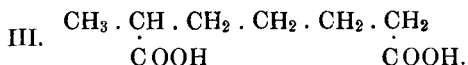
IV. Abhandlung (Synthese von Heptanaphthen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

Als Ausgangspunkt für diese Arbeit diente Methylpimelinsäure. Diese letztere war bisher noch nicht bekannt und musste zuerst synthetisch gewonnen werden, wobei wir vom α -Cyanpropionsäureester ausgingen. Dieser Ester hat dem Einen von uns und seinen Mitarbeitern schon vielfach bei der Synthese von substituirten Pimelin-, Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäuren als Ausgangsmaterial mit Erfolg gedient. Der Weg, den wir zur Gewinnung von α -Methylpimelinsäure einschlugen, lässt sich durch folgende Gleichungen illustriren:



und durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung:



Die Lösung von 22 g Natrium in 240 g absolutem Alkohol wurde zu 124 g α -Cyanpropionsäureester zugegeben und dieses Gemisch durch einen Tropftrichter langsam portionenweise in einen Kolben eingetragen, der 197 g Trimethylenbromid enthielt und mit einem langen Rückflusskühler verbunden war. Die Reaction begann alsbald unter bedeutender Erwärmung, welche sich zum Schluss bis zum freiwilligen Sieden des Reaktionsgemisches steigerte; unter Abscheidung von Bromnatrium war die Reaction nach kurzer Zeit beendet, ohne dass eine weitere Erwärmung auf dem Wasserbade erforderlich gewesen. Der Alkohol wurde abdestillirt, das ausgeschiedene Bromnatrium durch Absaugen vom Oele getrennt und mit Aether gewaschen — erhalten 90 g, während die Theorie 92 g Bromnatrium verlangt, wenn die

Reaction gemäss Gleichung I verläuft. Das ölige Product wurde mit Wasser gewaschen, das Waschwasser mit Aether extrahirt und ergab nach dem Trocknen mit Chlorcalcium 230 g einer schweren, öligen Flüssigkeit. 7 g dieses Productes wurden zur Probe im Vacuum fractionirt destillirt, wobei die Hauptmenge ohne jegliche Zersetzung zwischen 160—163° (13 mm) übergang. Die Brombestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}BrNO_2$.

Procente: Br 32.25.

Gef. » » 32.04.

Für die weitere Verarbeitung wurde die Hauptmenge im Vacuum bei 15 mm Druck destillirt, wobei derjenige Theil, der bis 163° übergang, gesondert aufgefangen wurde und der im Kolben hinterbliebene Rest (141 g) ohne weitere Fractionirung für die nachfolgende Reaction verwandt.

22 g Natrium wurden in 240 g Alkohol gelöst, mit 95 g Malonsäureester versetzt und zu dieser Mischung mit einem Male 141 g des obigen Productes hinzugefügt. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet und war nach 1½ stündiger Dauer beendet. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Product wurde bei 15 mm Druck destillirt:

1. bis 125° geringer Antheil
2. 125—170° 5 g
3. Rest nicht weiter fractionirt — 90 g.

Die zweite Fraction enthielt noch Spuren von Brom, während in der dritten Haloïd nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Vor der weiteren Verarbeitung wurde die 3. Fraction analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{25}NO_6$.

Procente: N 4.28.

Gef. » » 4.76.

90 g dieser Verbindung wurden mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure (1 Volum conc. Säure + 1 Volum Wasser) verseift. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt, der Auszug getrocknet und nach Abtreiben des Aethers bei 15 mm Druck destillirt. Hierbei ging bei 223—224° die Hauptmenge ohne Zersetzung als farblose dicke Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte (44 g).

Die Analyse dieser Hauptfraction ergab:

Ber. für $C_8H_{14}O_4$.

Procente: C 55.17, H 8.04.

Gef. » » 55.27, » 8.22.

Die aus Wasser umkrystallisirte α -Methylpimelinsäure schmilzt bei 57—58°. Die Titration mit Baryhydrat charakterisirte die Säure als eine dreibasische. Die Leitfähigkeitsconstante $K = 0.00315$.

Methylhexamethylenketon.

Ein Gemisch von 42 g der Säure mit 110 g Aetzkalk wurde aus einer Retorte in kleinen Portionen destillirt, wobei im Ganzen 25 g des rohen Ketons resultirten. Dieses wurde mit wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer getrocknet und fractionirt. Hierbei gingen 15 g bei 164—170° über ($B = 770$ mm).

Die Analyse dieser Fraction ergab:

Ber. für $C_7H_{12}O$.

Procente: C 75.00, H 10.71.

Gef. » » 75.40, » 10.82.

Bei nochmaliger Destillation ging fast Alles bei 770 mm zwischen 165—166° über, welche Temperatur den Siedepunkt des Ketons vorstellt. Das spec. Gewicht beträgt $d_{40}^{18} = 0.9246$.

Das Methylhexamethylenketon stellt eine farblose Flüssigkeit von erfrischendem Geruch dar. Mit saurem schwefligsaurem Natron giebt es leicht eine Doppelverbindung. Die Reduction, in üblicher Weise mit Natrium in ätherisch-wässriger Lösung vorgenommen, führte zu dem entsprechenden Alkohol (10.5 g), der bei 168—172° überging und in reinem Zustande bei 168—169° siedete. Spec. Gewicht $d_{40}^{17} = 0.9225$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.

Gef. » » 73.58, » 12.29.

Methylhexamethylen (Heptanaphten).

Zur Reduction wurde der Alkohol (10 g) in dem zehnfachen Volumen Jodwasserstoffsäure (1.96) aufgelöst und bei 230° einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das Reactionsproduct, eine wasserklare, leichte, ölige Flüssigkeit, wurde successive mit Alkali, concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Salpetersäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und einige Zeit über Natrium erhitzt, alsdann fractionirt. Hierbei resultirte schliesslich als Hauptmenge ein Kohlenwasserstoff, der bei 101—102° constant siedete (744 mm Druck) und charakteristischen reinen Naphtageruch zeigte.

Analyse: Ber. für C_7H_{14} .

Procente: C 85.71, H 14.28.

Gef. » » 85.64, » 14.29.

Spec. Gewicht $d_{40}^{18} = 0.7647$.

Das Lichtbrechungsvermögen ergab sich zu:

$$n = 1.4205 \text{ bei } 18^{\circ},$$

hieraus berechnet sich das Molekularbrechungsvermögen zu:

32.36 nach der Lorentz'schen Formel,

während die Theorie für den gesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{14} 32.22 verlangt. Aus 10 g des in Arbeit genommenen Alkohols wurden über 3 g des reinen bei $101-102^{\circ}$ siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten; die höher siedenden Fractionen ($102-220^{\circ}$) wurden von uns bisher noch nicht untersucht.

Der Kohlenwasserstoff $101-102^{\circ}$ zeigte völlig gesättigten Charakter. Bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid (Gustavson'sche Reaction) wurde leicht ein krystallinisches Bromirungsproduct erhalten, das in Alkohol fast unlöslich ist und schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol in Form feiner weicher Nadeln vom Schmelzpunkt $279-280^{\circ}$ erhalten wurde. Dieses Bromid ist ohne Zweifel identisch mit Pentabromtoluol, obgleich dessen Schmelzpunkt etwas höher angegeben wird (282 bis 283°)¹⁾. Die Reaction mit Brom und Bromaluminium verläuft so glatt, dass schon $1/10$ g des Kohlenwasserstoffs völlig ausreicht, um das krystallinische Bromirungsproduct zu erhalten. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für alle von uns synthetisch dargestellten methylyrten Hexamethylenkohlenwasserstoffe.

Sowohl der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs $101-102^{\circ}$ als auch die Ueberführung desselben in Pentabromtoluol beweisen, dass unser Methylhexamethylen identisch ist mit dem Heptanaphten aus Naphta von Milkowsky²⁾ und Markownikow und ist derselbe wohl auch identisch mit dem Hexahydrotoluol, das Markownikow³⁾ aus Suberyljodid durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten hat und dessen Siedepunkt bei $97-101^{\circ}$ und $d_4^{20} = 0.7791$ angegeben wird.

Wir lassen hier eine Zusammenstellung der von den einzelnen Forschern angegebenen Daten für Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} gesättigten Charakters, aber verschiedenen Ursprungs folgen:

¹⁾ Spindler, Journ. d. russ. chem. Ges. 1891, 43, hat Pentabromtoluol durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf Heptanaphten (Sdp. $100-101^{\circ}$) aus Naphta erhalten.

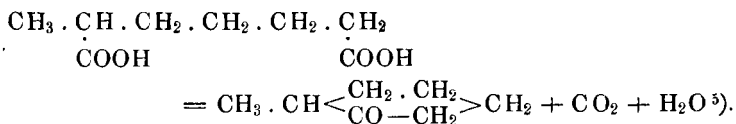
²⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 17, (2), 38: 15. 554.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1894, 431.

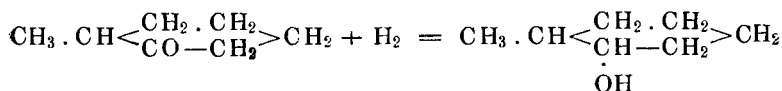
	aus	Siedepunkt	d
Wreden ¹⁾	Toluol	97° (94—100°)	$\frac{20^0}{0^0} = 0.758$
Lossen u. Zander ²⁾	Toluol	96— 97°	$\frac{0^0}{0^0} = 0.7741$
Milkowsky ³⁾ . . .	Naphta	100—101°	$\frac{17.5^0}{0^0} = 0.7624$
Markownikow ⁴⁾ .	Suberon	97—101°	$\frac{0^0}{0^0} = 0.7791$
Zelinsky	Methylhexa- methylenketon	101—102°	$\frac{18^0}{4^0} = 0.7647$

Die in Obigem beschriebenen Reactionen lassen sich durch nachstehende Formeln darstellen:

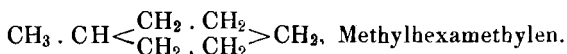
IV. Keton:



V. Alkohol:



VI. Kohlenwasserstoff:



Somit stellt dieser Kohlenwasserstoff synthetisches Hexahydro-toluol oder Heptanaphthen vor.

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 162; Journ. d. russ. chem. Ges. 9, 253.

²⁾ Ann. d. Chem. 225, 109.

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Dieses Keton ist isomer mit dem kürzlich von Wallach, Ann. d. Chem. 1896, 338, beschriebenen, durch Spaltung von Pulegon erhaltenen Keton, dem folgende Formel zugeschrieben wird: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_3$, Sdp. 169°.