

I. 0.1016 g Sbst.: 0.1362 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1881 g Sbst.: 35.2 ccm N (18°, 750 mm). — II. 0.1771 g Sbst.: 0.2382 g CO₂, 0.0989 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 38.8 ccm N (20°, 752 mm). — III. 0.2361 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 22.6 ccm N (24°, 752 mm). — IV. 0.1231 g Sbst.: 24 ccm N (27°, 749 mm).

C₄H₈O₃N₂. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.

I. Gef. » 36.59, » 6.11, » 21.34.

II. » » 36.70, » 6.21, » 21.42.

III. » » 36.55, » 6.13, » 21.47.

IV. » » — » — » 21.27.

Bestimmung des Molekulargewichts in einer Lösung des so erhaltenen Allophansäureesters von 29.22 g Eisessig:

	g Substanz	Procentgehalt der Lösung	Beobachtete Depression
I.	0.1372	0.469	0.255°
II.	0.1720	1.058	0.325°
III.	0.2074	1.851	0.415°

Ber. M = $\frac{132}{2}$. Gef. 72, 70, 67.

431. N. Zelinsky: Zur Kenntniss des Hexamethylens.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. August 1901.)

Vor sechs Jahren¹⁾ habe ich die wichtigsten physikalischen Constanten des so schwierig zu gewinnenden synthetischen Hexamethylens bestimmt, für welches A. v. Baeyer nur den Siedepunkt angegeben hatte. Die genauere Kenntniss dieses Kohlenwasserstoffes hatte für mich um so grösseres Interesse, als ich in den letzten Jahren gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern eine Reihe von Derivaten des Hexamethylens, welche auf synthetischem Wege gewonnen waren, studirt habe. Einige von diesen Verbindungen hatten sich hierbei als identisch erwiesen mit Kohlenwasserstoffen, welche aus roher Naphta isolirt sind. Die von mir damals angegebenen Constanten für Hexamethylen waren:

Spec. Gewicht: $d_{40}^{20} = 0.7764$; $n_D^{20} = 1.4258$; Sdp. = 81–82°.

Bei einer Wiederholung meiner Versuche in grösserem Maassstabe konnte ich den Siedepunkt genauer eingrenzen; derselbe betrug

¹⁾ Diese Berichte 28, 780, 1022 [1895].

80.8—81° (corr.). Die anderen Constanten waren für dieses Präparat:

$$d_{4}^{20} = 0.7763; n_D^{18} = 1.4269.$$

Bei der Abkühlung unter Eiswasser erstarrte das Hexamethylen in federartigen Krystallen, welche alsdann wieder bei 2° schmolzen. Ueber diese Ergebnisse habe ich vor drei Jahren auf dem »X. Congress Russischer Naturforscher in Kiew« referirt. Ein krystallographischer Vergleich mit dem äusserlich ähnlich krystallisirenden Benzol, nach der liebenswürdigen Mittheilung meines Collegen Prof. Wernadsky, erwies, dass das Hexamethylen anscheinend im regulären Systeme krystallisirt und die Krystalle nur sehr schwach auf polarisirtes Licht wirken, während die rhombischen Prismen des Benzols bekanntlich stark auf polarisirtes Licht einwirken.

Die Krystallisationsfähigkeit des synthetischen Hexamethylens, wie sie zuerst von mir beobachtet worden war, veranlasste mich im Jahre 1899, die Synthese des Kohlenwasserstoffs in grösserem Maassstabe wieder aufzunehmen. Auf meine Veranlassung stellte Hr. stud. S. Namjetkin nach dem Perkin'schen ¹⁾, durch A. v. Baeyer ²⁾ modificirten Verfahren 200 g Pimelinsäure (Schmp. 105°) dar. Durch trockne Destillation mit dem doppelten Gewicht Calciumoxyd (in Portionen von je 15—20 g Säure) wurden aus dieser Menge 66 g fast reinen Baeyer'schen Ketohexamethylens gewonnen, Sdp. 154—157°. Das Keton wurde in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt und aus dieser durch Erwärmen mit Sodalösung wieder isolirt. Bei der Destillation ging es vollständig bei 155.4° (corr.) über:

$$d_{4}^{19} = 0.9467; n_D^{19} = 1.4503; MR^2 = 27.53. \text{ Ber. für } C_6H_{10}O = 27.80.$$

Das aus dem Keton durch Reduction mit Natrium in wässrig-ätherischer Lösung gewonnene Cyclohexanol besass folgende Eigenschaften:

$$\text{Sdp.: } 160.9^{\circ} \text{ corr.; } d_{4}^{22} = 0.9471; n_D^{22} = 1.4650. \text{ } MR^2 = 29.20.$$

$$\text{Ber. für } C_6H_{12}O = 29.14.$$

Bei dieser Reduction, ebenso wie bei den früheren Darstellungen, wurde neben dem Hexamethylenalkohol stets die Bildung kleiner Mengen eines hochsiedenden Productes beobachtet. Die von vielen Reductionsversuchen gesammelten Antheile mit höherem Siedepunkte wurden auf meine Veranlassung von Hrn. N. Schilow näher untersucht. Aus einer Lösung derselben in Alkohol wurde auf Zusatz von Wasser ein krystallinischer Niederschlag gewonnen, der, bei 105° getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

¹⁾ Chem. Soc. 51, 240, 59, 823.

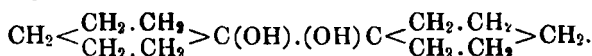
²⁾ Ann. d. Chem. 278, 100.

0.2541 g Sbst.: 0.6762 g CO₂, 0.2517 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₂. Ber. C 72.72, H 11.11.

Gef. » 72.59, » 11.02.

Die Analyse deutet somit auf die Bildung des Ketohexamethylenpinakons hin:



Bi-cyclohexyldiol-(1.1').

Dieses Pinakon ist leicht löslich in Benzol und Toluol, schwer löslich in kaltem und leicht in heissem Petroleumäther, aus welchem umkrystallisirt es in dünnen, weichen, schneeweissen Nadelchen vom Schmp. 129—130°, erhalten wird.

Das Cyclohexanol wurde nach den Angaben von Baeyer in das Jodid übergeführt, welches als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68.5—69° bei 10 mm Druck erhalten wurde.

0.2331 g Sbst.: 0.2601 g AgJ.

C₆H₁₁J. Ber. J 60.47. Gef. J 60.30.

Die Reduction des Jodids wurde einerseits nach der von mir vorgeschlagenen Zinkpalladiummethode¹⁾ vorgenommen, andererseits durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine wässrig-alkoholische Lösung des Jodids²⁾ bewirkt. Während ich für die erste Methode auf meine frühere Abhandlung³⁾ verweise, will ich die zweite eingehender beschreiben. 42 g Jodhexamethylen wurden in einen Kolben gebracht, der 120 g 80-procentigen Alkohol und 50 g Zinkstaub enthielt. Die Reaction begann alsbald und wurde durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade zu Ende geführt (unter Rückflusskühlung). Nach dem Verjagen des Alkohols schied sich der Kohlenwasserstoff bei Wasserzusatz als ölige Flüssigkeit ab — 16 g gegen die theoretisch zu erwartende 16.8 g. Bei der Destillation gingen 14 g bei 80—83° über, der Rest siedete höher. Die Fraction 80—83° wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei jedoch keine Erwärmung eintrat — ein Beweis, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe in nennenswerther Menge sich nicht gebildet hatten. Nach dem Waschen mit Wasser und hierauf mit einer Sodalösung bei Gegenwart von Kaliumpermanganat wurde das erhaltene Product getrocknet und über Natrium destillirt. Hierbei resultirten 10 g Hexamethylen vom Sdp. 80—82°, welche bei Eis-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3203 [1898].

²⁾ Gustavson hat seiner Zeit die reducirende Wirkung von Zinkstaub auf halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe beobachtet. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 159. Vergleiche auch Butlerow, Ann. d. Chem. 144, 10. Sabanejew, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 9, 33. Lespieau, Bull. (3) 7, 260.

³⁾ Diese Berichte 31, 3203 [1898].

kühlung vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrten. Der Geruch dieses Kohlenwasserstoffs ist durchaus nicht unangenehm, erinnert aber garnicht an den charakteristischen Geruch des Benzols. In absoluter Salpetersäure löst er sich allmählich unter Oxydation auf.

Die so vollständige und rasch verlaufende Reduction des Jodides durch Zinkstaub in alkoholisch-wässriger Lösung ist jedenfalls auf eine intermediäre Bildung der zinkorganischen Verbindung zurückzuführen, welche weiterhin durch Einwirkung des in der Lösung enthaltenen Wassers eine Zersetzung unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffes erleidet. Somit erweist sich auch diese Methode als sehr praktisch für die Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus den Bromiden und Jodiden der zugehörigen Alkoholradicale. Diese Methode¹⁾ ist von mir schon in vielen Fällen und mit gutem Erfolge angewandt worden, worüber ich früher berichtet habe²⁾.

Das nach beiden obenerwähnten Reduptionsmethoden gewonnene krystallinische Hexamethylen (ca. 30 g) wurde gesammelt und sorgfältig destillirt. Hierbei ging die Hauptmenge bei Anwendung eines in $\frac{1}{10}^0$ getheilten genauen Thermometers zwischen $80.8-80.9^0$ (corr.) über.

0.1755 g Sbst.: 0.5516 g CO_2 , 0.2251 g H_2O .

C_6H_{12} . Ber. C 85.72, H 14.28.

Gef. » 85.71, » 14.25.

$d_{40}^{19.5^0} = 0.7788$; $n_D^{19.5^0} = 1.4266$; $\text{MR}^2 = 27.67$. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12} = 27.62$.

Das nach Kanonnikow³⁾ berechnete Molekularvolumen (wahre Dichte) betrug: $\frac{n^2 + 1}{n^2 - 1} \cdot dM = M \cdot D = 255.1$, während die Theorie für Hexamethylen 254.63 nach Kanonnikow's Constanten verlangt.

Der Schmelzpunkt des Hexamethylens liegt bei 6.4^0 .

Neuerdings haben Young und Fortey⁴⁾ durch fortgesetztes systematisches Ausfrierenlassen von aus Naphta gewonnenem Hexamethylen ein Product erhalten, welches bei 4.7^0 schmolz und bei 80.9^0 siedete und somit seinen Eigenschaften nach sich dem von mir synthetisch dargestellten besonders nähert. Fast dieselben Eigenschaften besitzt auch das Hexahydrobenzol, das in allerletzter Zeit von Sabatier und Senderens⁵⁾ durch Hydrogenisation des Benzols in Gegenwart von metallischem Nickel erhalten worden ist.

¹⁾ Vor kurzem haben Menschutkin jun. und Wolkow diese Methode zur Darstellung der niedrigsten Glieder der Paraffinreihe verwerthet, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 314, 1009.

²⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 89.

³⁾ Ebenda 31, 573. ⁴⁾ Chem. Soc. 1899, 880.

⁵⁾ Compt. rend. 132, 210, 1254.

Um einen Uebergang des synthetischen Hexamethylens in ein Benzolderivat nachzuweisen und damit auch den inneren Zusammenhang beider weiter festzustellen, habe ich Hexamethylen mit Brom in zugeschmolzenen Röhren zunächst auf 150° und zum Schluss auf 200° mehrere Tage lang erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit das gebildete Bromwasserstoffgas ausgelassen wurde. Unter diesen Bedingungen geht das Hexamethylen leicht in das *symm.*-1.2.4.5-Tetrabrombenzol über.

Aus 2 g Hexamethylen und 36 g trocknen Broms wurden 3 g des völlig reinen, aus Toluol umkrystallisirten Tetrabrombenzols erhalten. Schmp. $177-178^{\circ}$, Erstarrungspunkt 175° .

0.2101 g Sbst.: 0.4005 g AgBr = 0.1704 g Br.

$C_6H_2Br_4$. Ber. Br 81.22. Gef. Br 81.10.

Obgleich eine vollständige und allseitige Untersuchung des Hexamethylens noch aussteht, kann man doch nicht mit der Meinung¹⁾, dass das chemische Verhalten des Hexamethylens ganz dasjenige eines gesättigten paraffinartigen Kohlenwasserstoffes sei, einverstanden sein.

Hexamethylen ist viel reactionsfähiger als die Paraffinkohlenwasserstoffe, was durch seine cyclische Structur bedingt wird; und diese Letztere bringt es in nahe und unmittelbare Beziehung mit Benzol und giebt ihm und einigen seiner Derivate solche Eigenschaften, die nur für Benzol und dessen Homologe charakteristisch sind.

Der Uebergang von Hexamethylen zu Hexan geht viel schwieriger von statten, als von Hexamethylen zu Benzol.

Für die werthvolle Mithülfe bei einzelnen Theilen dieser Arbeit möchte ich Hrn. Stud. S. Namjetkin auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

432. H. v. Soden und W. Rojahn: Ueber das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen. III.

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Im Sommer vorigen Jahres haben wir die Mittheilung gemacht²⁾, dass in den Rosenblüthen erhebliche Mengen normalen Phenyläthylalkohols, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, vorkommen. An gleicher Stelle, sowie in einer späteren Publication³⁾ konnten wir auch auf Grund unserer Versuche die Erklärung dafür geben, warum das mittels Dampf-

¹⁾ Krafft, Zeitschr. f. organ. Chem. 1901, S. 405.

²⁾ Diese Berichte 33, 1720 [1900]. NB. Auf Seite 1722 Zeile 6 hinter $Na_2Cr_2O_7$ ist einzuschieben: »220 g Wasser«, was wir an dieser Stelle berichtigen.

³⁾ Diese Berichte 33, 3063 [1900].