

359. N. Zelinsky und J. Gutt: Über anomale Spaltungsprodukte der Hexahydro-benzoesäure.

[Aus dem Labor. für Org. und Anal. Chem. d. K. Univ. Moskau.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Es schien uns wichtig, in Bezug auf unsere Studien über die russische Naphtha, einen leichten und glatten Übergang von den synthetischen hexahydroaromatischen Säuren, sowie von den sogenannten »Naphthensäuren« zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ausfindig zu machen. Ein derartiger Übergang ist in der aliphatischen und aromatischen Reihe bekanntlich leicht auszuführen. Es ist die Destillation der Säuren resp. ihrer Calcium- oder Bariumsalze mit Kalk oder Natronkalk. Folgende Versuche mögen zeigen, daß ähnliche Reaktionen in der Cyclohexanreihe nur unter tiefgreifenden Komplikationen stattfinden.

Zwecks Abspaltung von Kohlensäure wurde bei 120° getrocknetes hexahydrobenzoesaures Barium nach der Methode von Mai¹⁾ der trocknen Destillation mit Natriummethylat unterworfen. Wir haben diese Methode deshalb vorgezogen, weil die höheren Fettsäuren bei der trocknen Destillation mit Natronkalk meist Ketone liefern, bei Anwendung von Natriummethylat dagegen die Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Das in guter Ausbeute erhaltene rohe Destillat wurde mit Wasserdampf über Alkali destilliert und fraktioniert, wobei folgende Anteile isoliert worden sind: 82—84° (Hauptanteil), 84—95°, 95—105° und 105—108°. Die erste Fraktion ist eine ganz benzolähnliche Flüssigkeit, besitzt aber einen leichten lauchartigen Geruch.

0.1950 g Subst.: 0.6316 g CO₂, 0.2004 g H₂O.

C₆H₁₀. Ber. C 87.72, H 12.28.

C₆H₈. » » 89.93, » 10.07.

Gef. » 88.33, » 11.50.

Wie die Analyse und der Brechungssexponent ($n_{18^\circ} = 1.4652$) der Hauptfraktion des Produktes zeigen, ist anstatt des erwarteten Hexamethylens ein Gemisch von Dihydro- mit Tetrahydro-benzol, ersteres in vorherrschender Menge, gebildet worden. Dies findet sich auch in dem chemischen Verhalten des Kohlenwasserstoffs bestätigt: in der Unbeständigkeit gegenüber Permanganat, in der äußerst heftigen Reaktion mit Salpetersäure und in der charakteristischen intensiven violettstichig roten Färbung (Baeyersche Reaktion), die bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs entsteht. Besonders schön ist die Reaktion, wenn man

¹⁾ Diese Berichte **22**, 2133 [1889].

einen Tropfen der Substanz in reinem Äthylalkohol auflöst und Schwefelsäure allmählich unter Kühlung einwirken läßt. Was die Fraktion 105—108° anbetrifft, so gibt sie ebenfalls dieselbe Reaktion und besteht höchstwahrscheinlich aus Dihydro-toluol.

Wie aus diesem Versuche und auch aus dem Verhalten der Hexahydroterephthalsäure¹⁾ bei der trocknen Destillation mit Kalk hervorgeht, unterscheiden sich die hexahydroaromatischen Säuren scharf von den aliphatischen Säuren: die ersteren liefern unter Bedingungen, wo letztere sich leicht in die betreffenden Grenzkohlenwasserstoffe umwandeln, Produkte einer tieferen Dehydrogenisation, was darauf hindeutet, daß sechs Wasserstoffatome ziemlich labil an dem hexahydroaromatischen Kerne haften.

In der Hoffnung, mit Hilfe einer anderen Reaktion von der Hexahydrobenzoesäure doch noch zum Hexamethylen zu gelangen, haben wir versucht, die Kohlensäure mittels Chlorzink abzuspalten. Einhorn²⁾ hatte bei dieser Reaktion aus Hexahydro-*o*-toluylsäure Hexahydro-toluol erhalten. 21 g vollkommen reiner, fester Hexahydrobenzoesäure wurden auf einem Babo-Trichter mit 40 g frisch geschmolzenen Chlorzinks erhitzt. In dem Maße, wie sich der Kohlenwasserstoff bildete, destillierte er ab (ca. 2 g). Er wurde mit Schwefelsäure und dann mit Permanganat, mit welchen er fast gar nicht reagierte, bearbeitet. Bei der Destillation ging fast alles zwischen 72—74° über.

1. 72—74° $n_{230} = 1.4070$.

2. 74—78° $n_{230} = 1.4075$.

3. 78—81° $n_{230} = 1.4088$.

Sogar die letzte Fraktion hat einen bedeutend kleineren Brechungsexponenten als Hexamethylen³⁾ ($n_{19.50} = 1.4266$). Letzteres hat sich also auch in diesem Falle nicht gebildet.

Die Fraktion 72—74° besitzt folgende Konstanten:

$$d_{40}^{200} = 0.7474; d_{40}^{230} = 0.7444.$$

Mol.-Ref. = 27.62 (ber. für C_6H_{12}); gef. = 27.77.

Die entsprechenden Werte für synthetisches Methylpentamethylen (unser Präparat) sind: Sdp. 72—72.2° (korr.); $d_{40}^{200} = 0.7483$; $n_{200} = 1.4094$.

Die Eigenschaften des entstandenen Kohlenwasserstoffes zeigen, daß der Hexamethylenring sich im Momente der Spaltung der Hexahydrobenzoesäure unter dem Einflusse des Chlorzinks zu Methyl-pentamethylen isomerisiert hat.

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte **34**, 3800 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. **300**, 179 [1898].

³⁾ Zelinsky, diese Berichte **34**, 2802 [1901].

Unsere Untersuchung hat ferner gezeigt, daß die Abspaltung der Kohlensäure auch bei der Hexahydro-*m*-toluylsäure in Gegenwart von Chlorzink ebenso anormal verläuft, obgleich die Isomerisation des Hexamethylenringes in diesem Falle nicht so tiefgreifend ist.

25 g synthetische Hexahydro-*m*-toluylsäure¹⁾, mit 40 g Chlorzink erhitzt, lieferten 4 g Kohlenwasserstoff mit der Siedetemperatur 97—100° (753 mm).

$$d_{40}^{21.5^{\circ}} = 0.7627; n_{21.5^{\circ}} = 1.4177.$$

Synthetisches Methyl-cyclohexan (unser Präparat) siedete unter denselben Bedingungen bei 100.5—101° und hatte $d_{40}^{20^{\circ}} = 0.7694$ und $n_{19^{\circ}} = 1.4243$. Der Kohlenwasserstoff war nicht einheitlich; er konnte leicht in zwei Fraktionen zerlegt werden.

1. 97—98.5° (753 mm).

$$\begin{array}{l} n_{23^{\circ}} = 1.4155 \\ d_{40}^{23^{\circ}} = 0.7599 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref.} \\ \text{Ber. für } C_6H_{14} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = 32.33. \\ = 32.22. \end{array}$$

0.1902 g Sbst.: 0.5983 g CO₂, 0.2415 g H₂O.

C₇H₁₄. Ber. C 85.60, H 14.40.

Gef. » 85.79, » 14.21.

2. 98.5—100° (753 mm).

$$\begin{array}{l} n_{23^{\circ}} = 1.4170 \\ d_{40}^{23^{\circ}} = 0.7629 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref.} \\ \text{Ber. für } C_7H_{14} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = 32.34. \\ = 32.22. \end{array}$$

0.1211 g Sbst.: 0.3801 g CO₂, 0.1544 g H₂O.

C₇H₁₄. Ber. C 85.60, H 14.40.

Gef. » 85.60, » 14.27.

Auch die höhere Fraktion des erhaltenen Kohlenwasserstoffes besitzt ein bedeutend kleineres spezifisches Gewicht und Brechungs-exponenten, als Methylcyclohexan. Im vorliegenden Kohlenwasserstoff haben wir ohne Zweifel ein Gemisch von Methyl-hexamethylen mit seinen Isomerisationsprodukten, höchst wahrscheinlich mit Dimethyl-pentamethylen. Daraus folgt, daß das erwähnte Hexahydro-toluol von Einhorn (Sdp. 97—99°), da es mittels Chlorzink aus Hexahydro-*o*-toluylsäure erhalten worden ist, nicht reines Methylhexamethylen, sondern ein Gemisch des letzteren mit seinem Isomerisationsprodukte vorstellt.

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte **35**, 2689 [1902].