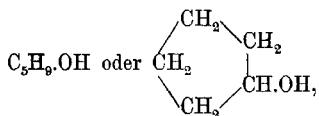


zuschütteln, dass der Pyridingeruch verschwand, und nachher erst die fractionirte Destillation mit Ansammlung der zwischen je zwei Graden übergelenden Antheile fortzusetzen.

III. Der Pentamethenylalkohol und seine Derivate;

von *J. Wislicenus* und *W. Hentschel*.

Pentamethenylalkohol,



wird leicht durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf das Ketopentamethen erhalten. Am besten vermischt man letzteres mit seinem gleichen Volum Aether, giesst diese Lösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf ein gleiches Volum Wasser und trägt nach und nach Natrium in kleinen Stücken ein, bis man von letzterem die dem angewandten Keton gleiche Gewichtsmenge zugesetzt hat. Nach der schnell erfolgenden Lösung des Metalles schüttelt man vor neuem Zusatz gut durch, um den Aether wieder möglichst mit Wasser zu sättigen. Die ätherische Schicht wird schliesslich von der Natronlösung getrennt, mit entwässerter Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und das rückständige Oel der Rectification unterworfen. Die Hauptmenge geht von 135—145° über, dann steigt das Thermometer schnell bis auf 230°, um sich nun wieder langsamer bis 260° und höher zu erheben. Aus den zwischen 145° und 230° übergelenden Antheilen kann noch ziemlich viel von niedrigerem Siedepunkte abgesehen werden.

Die den Alkohol enthaltenden Hauptfractionen fallen um so reichlicher aus, je sorgfältiger man während der Einwirkung des Natriums die Aetherschicht mit Wasser gesättigt hält, sie verringert sich unter Vergrößerung der Ausbeute an hoch siedenden Oelen, wenn die Menge des in Wirkung tretenden

nascenten Wasserstoffes im Verhältnisse zum vorhandenen Keton geringer wird; ja es kann sogar geschehen, dass von dem Alkohol gar nichts entsteht. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn das Keton in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird, doch trägt hier wohl der condensirende Einfluss des gebildeten Aetznatrons die Schuld.

Ohne jede Schwierigkeit gelingt es, aus den zwischen 135° und 145° übergehenden Antheilen in nur wenig geringerer Menge ein farbloses, bei 139° constant siedendes Oel herauszufractioniren, welches nach der Analyse der reine Alkohol C₅H₉.OH ist.

I. 0,3920 g gaben 0,9988 CO₂ und 0,4084 H₂O.

II. 0,3183 g „ 0,8182 CO₂ „ 0,3326 H₂O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₅	60	69,77	69,49	70,11
H ₁₀	10	11,63	11,58	11,61
O	16	18,60	—	—
	86	100,00		

Der *Pentamethenylalkohol* ist ein farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches Oel, riecht eigenthümlich, an Amylalkohol stark erinnernd und hat bei 21,5° das specifische Gewicht 0,9395 gegen Wasser von + 4°. Durch erwärmte verdünnte Salpetersäure wird er heftig oxydirt und direct in Glutarsäure neben wenig Bernsteinsäure umgewandelt. Beide wurden, wie schon zweimal beschrieben, gewonnen und von einander getrennt, wobei der Schmelzpunkt der aus Benzol krystallisirten Glutarsäure sich zu 97,5° ergab, während die Bernsteinsäure bei 180—182° flüssig wurde. Das aus der Glutarsäure dargestellte leicht lösliche krystallinische lufttrockne Baryumsalz ergab beim Abrauchen

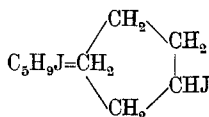
aus 0,4737 g 0,3092 g Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	5C ₅ H ₉ .BaO ₄ + 15H ₂ O	
Ba	38,38	38,38

Das, wie ebenfalls schon wiederholt beschrieben, aus dem Baryumsalze gewonnene und durch Erhitzen der kalt gesättigten Lösung abgeschiedene Zinksalz gab beim Verbrennen von 0,1572 g Substanz 0,0655 ZnO.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_8ZnO_4$	
Zn	33,33	33,38

Pentamethenyljodür,



gewinnt man aus dem Alkohol, wenn man diesen unter Abkühlung durch Eis mit Jodwasserstoffgas sättigt. Nach einigem Stehen schüttelt man die Flüssigkeit öfters mit Wasser, dem man zuletzt etwas Natronlauge zusetzt, und erhält so ein farbloses, am Lichte sich leicht wieder färbendes Oel, welches unter sehr geringer Zersetzung in einer Kohlensäureatmosphäre zwischen 164° und 165° (corrigirt 166° und 167° bei 754 mm Barometerstand) überdestillirt. Sein specifisches Gewicht ist 1,6945 bei 22° gegen Wasser von + 4°.

0,2847 g lieferten nach Carius 0,3401 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	C_5H_9J	
J	64,80	64,56

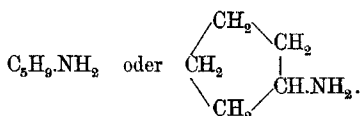
Pentamethenylbromür, C_5H_9Br , bildet sich beim Sättigen des Alkohols mit gasförmigem Bromwasserstoff. Man lässt die stark rauchende Flüssigkeit zweckmässig einige Tage stehen, wäscht sie dann mit Wasser und verdünnter Natronlauge, trocknet mittels Chlorcalcium und rectificirt. Man erhält so eine bei 136—138° siedende farblose Flüssigkeit von 1,3720 specifischem Gewicht gegen Wasser von + 4°, welche bei der Analyse die der Formel entsprechende Brommenge ergab.

I. 0,5195 g gaben nach Carius 0,6510 AgBr.

II. 0,3583 g „ „ „ 0,4491 AgBr.

	Berechnet für C_5H_9Br	Gefunden	
		I.	II.
Br	53,69	53,32	53,34

Pentamethenylamin,



Nach mehreren vergeblichen Versuchen, diese Verbindung durch Erhitzen der vorstehend beschriebenen Halogenverbindungen mit Ammoniak, oder durch Reduction des Ketoxims in wässrig alkoholischer oder in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub rein darzustellen, gelang seine Bereitung vollkommen glatt und in theoretischer Ausbeute durch Reduction der Lösung des Oxims in absolutem Alkohol mit metallischem Natrium.

Das Verfahren war das folgende: In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurden 22 g Oxim in 400 g absolutem Alkohol gelöst und nun schnell, so dass die Flüssigkeit fast immer im Sieden blieb, 25 g Natrium (fast fünf Atome auf ein Molekül Oxim) in Stücken zugegeben. Darauf wurde unter guter Kühlung zunächst der Alkohol, dann — nach Zusatz von Wasser zum Rückstande — mit Wasserdampf abdestillirt, bis das Uebergehende nicht mehr alkalisch reagirte. Sämmtliche Destillate wurden nun mit Salzsäure stark übersättigt und zunächst im Wasserbade bis zu scheinbarer Trockne eingedampft, später über Schwefelsäure im Vacuum gehalten, bis das Gewicht nicht mehr abnahm. Die so zurückbleibende, kaum gefärbte Krystallmasse wog 26,95 g, demnach fast genau die dem angewandten Oxim äquivalente Menge des salzsauren Salzes $C_5H_9.NH_3Cl$ (27,00 g).

Das Chlorwasserstoffsalz löste sich in heissem absolutem Alkohol sehr reichlich und vollkommen klar auf und liess beim Erkalten grosse Mengen zarter, farbloser Nadeln fallen, wogegen die alkoholischen Mutterlaugen durch Aether in schimmernden

Blättchen gefällt wurden. Die concentrirte wässrige Lösung schied auf Zusatz von starker Kalilauge ein leichtes Oel ab, welches durch festes Aetzkali entwässert und rectificirt wurde. Es ging vollkommen zwischen 106° und 108° (Thermometer im Dampf) über.

Es ist dies das freie *Pentamethenylamin*, eine farblose, etwas dickliche, stark fischartig ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche an gewöhnlicher Luft deutlich, bei Anwesenheit von viel Kohlensäuregas stark raucht. Sie zieht begierig Feuchtigkeit an und mischt sich mit Wasser unter sehr bemerkbarer Erwärmung in jedem Verhältnisse. Als einmal gleiche Volumina der Basis und Wasser, beide von 21° Lufttemperatur, gemengt wurden, stieg das Thermometer rapid auf 35° . Dass die Aminbase sehr stark alkalische Reaction besitzt, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

0,2112 g gaben 0,5436 CO_2 und 0,2497 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	70,59	70,20
H_{11}	11	12,94	13,14
N	14	16,47	—
	85	100,00	

Das oben schon erwähnte *salzsaure Salz*, welches aus warmer, gesättigter, absolut-alkoholischer Lösung beim Erkalten in zarten Nadeln krystallisirt, aus den Mutterlaugen durch Aether aber in schimmernden Blättchen gefällt wird, ist sehr hygroskopisch, so dass es an feuchter Luft schnell zerfliesst. Zwei Chlorbestimmungen ergaben beim directen Ausfällen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat folgende Zahlen:

I. 0,3568 g der trocknen Nadeln gaben 0,4210 AgCl.

II. 0,4377 g der schimmernden Blättchen gaben 0,5163 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N.HCl}$	I.	II.
Cl	29,22	29,19	29,15

Die concentrirte wässrige Lösung des Chlorwasserstoffsalzes wird durch Platinchlorid schuppig gefällt. Die rothgelben

Krystalle sind in Wasser ziemlich löslich. Sie wurden abgepresst, einmal mit Wasser gewaschen und abermals trocken gepresst.

0,3752 g hinterliessen nach dem Verbrennen 0,1256 g metallisches Platin.

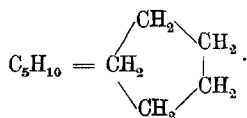
	Berechnet für	Gefunden
	$(C_5H_{12}NCl)_2PtCl_4$	
Pt	33,54	33,48

Das *schwefelsaure Salz* wurde durch schwaches Ueber-sättigen der Säure mit der Aminbasis und Eindampfen als farblose Krystallmasse gewonnen, welche in kaltem und heissem Wasser annähernd gleich — in beiden sehr leicht —, in Alkohol dagegen so gut wie gar nicht löslich ist. Letzterer fällt das Salz aus der wässrigen Lösung in Gestalt seidenglänzender, luftbeständiger Blättchen, welche nach dem Trocknen im Exsiccator zu einer Schwefelsäurebestimmung verwendet wurden.

0,4305 g gaben, in Wasser gelöst, mit etwas Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum ausgefällt, 0,3745 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_5H_{12}N)_2SO_4$	
SO ₄	35,82	35,84

Pentamethen,



Durch nascenten Wasserstoff, der aus Zink und Salzsäure entwickelt wird, lässt sich das Pentamethenyljodür leicht zu Pentamethen reduciren. Das Jodür (angewendet wurden 100 g) wird zu diesem Zwecke mit etwa der fünffachen Menge Alkohol gemischt und in mit gutwirkendem Rückflusskühler verbundenem Kolben mit soviel granulirtem Zink versetzt, dass das Zink über die Flüssigkeit hinausragt; man giebt dann allmählich aus einem Tropftrichter rauchende Salzsäure in kleinen Mengen zu. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und es scheidet

sich ein Oel aus, das sich anfangs am Boden sammelt, mit der Zeit jedoch an die Oberfläche emporsteigt. Dasselbe wird noch einige Zeit mit Zink und Säure in Berührung gelassen, dann von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und zur Entfernung einer kleinen Menge unveränderten Jodürs mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wiederholt durchgeschüttelt, bis keine Färbung durch freies Jod mehr bemerkbar wird. Der nun mit Alkalilauge und Wasser gewaschene Kohlenwasserstoff, der sich gegen Schwefelsäure und Salpetersäure vollständig wie ein Ethan verhält, wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Der erste Tropfen ging bei $49,8^{\circ}$ über; bis 52° destillirt die Hauptmenge, dann stieg das Thermometer schnell bis 100° und darüber. Als Rückstand blieb wenig eines öligen Kohlenwasserstoffes zurück, der unterhalb 200° vollkommen überging. Seine Menge war für weitere Untersuchung zu gering, doch ist zu vermuthen, dass der Körper im Wesentlichen aus Dipentamethenyl, $C_5H_9 \cdot C_5H_9$, bestand.

Bei erneuter Destillation siedete das Hauptproduct vollständig von $50\frac{1}{4}—50\frac{3}{4}^{\circ}$.¹⁾ Die Elementaranalyse zeigte, dass das gesuchte *Pentamethen* oder *Cyklopentan* vorlag.

I. 0,1568 g gaben 0,4916 CO_2 und 0,2032 H_2O .

II. 0,1546 g „ 0,4842 CO_2 „ 0,1993 H_2O .

¹⁾ Ich habe früher (Tageblatt der Naturforscherversammlung 1889) den Siedepunkt zu 31° angegeben und zwar nach einer schriftlichen Notiz von W. Hentzschel, der nur eine sehr geringe Menge des Dijodürs zur Reduction verwendet hatte. Möglicherweise liegt hier nur ein Schreibfehler vor, und die Notiz soll 51° heissen. Ich selbst habe später aus 100 g Jodür das Pentamethen neu dargestellt und die oben angegebene Zahl gefunden. Nach Gustavson und Demianoff (Mittheilung von Zelin sky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 4002) soll Pentamethen bei 35° siedeln. Das Präparat wurde aus Pentamethenbromid und Natrium erhalten und ist vielleicht gar kein Pentamethen gewesen. Ich bin im Begriffe, das Pentamethen noch einmal in grosser Menge zu bereiten und werde die dann wiederholten Bestimmungen der physikalischen Constanten mittheilen.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₅	60	85,71	85,51	85,42
H ₁₀	<u>10</u>	14,29	14,40	14,32
	70			

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach A. W. Hofmann in der Barometerleere ausgeführt. 0,1378 g Substanz gaben bei Wasserdampfheizung 120,7 ccm Gas bei 373,2 mm Quecksilberhöhe im Messrohre und einem Barometerstande von 755,7 mm. Daraus berechnet sich die Dichte zu 2,506 als gefundener Werth, während der theoretische sich zu 2,419 stellt. Die immerhin ziemlich grosse Abweichung erklärt sich wenigstens theilweise dadurch, dass bei der grossen Flüchtigkeit der Substanz ein geringer Verlust zwischen Wage und dem Messrohre nicht vermieden werden konnte. War das Gläschen auch bei der Wägung ganz gefüllt, so zeigte sich unmittelbar vor der Einführung in das Hofmann'sche Barometerrohr unter dem Stopf stets ein kleines Luftbläschen, so dass thatsächlich weniger Substanz als abgewogen worden war den Dampf bildete.

Das spezifische Gewicht des Pentamethens wurde zu 0,7506 bei 20,5^o gegen Wasser von + 4^o gefunden.

Mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers wurden für den Brechungsindex Werthe von 1,4037 — 1,4041, im Mittel 1,4039 bei 20,5^o gefunden. Daraus berechnet sich das *Molekularbrechungsvermögen* zu 37,667 aus der Formel $m \frac{n-1}{d}$ und zu 22,799 nach der Lorentz'schen Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} \cdot M$.

Aus den Landolt-Gladstone'schen Atomrefractionen nach der n-Formel

berechnet sich für		
ungesättigte	geschlossene	
offene Kette	gesättigte Kette	Gefunden
40,2	38,0	37,667

Aus den Brühl'schen und Conrady'schen Werthen für die Atomrefractionen der Elemente dagegen ergibt sich nach der n²-Formel

ungesättigte offene Kette	geschlossene gesättigte Kette		Gefunden
	nach Brühl	nach Conrady	
24,58	22,80	22,550	22,799

Die Bestimmung der Molekularrefraction führt demnach mit voller Sicherheit zu der angenommenen Ringformel. Für dieselbe spricht die Unveränderlichkeit des Kohlenwasserstoffes gegenüber dem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Auch gegen Brom verhält er sich wie eine *gesättigte* Verbindung. Der erste Tropfen des Halogens färbte das Pentamethan auf die Dauer. Im Sonnenlichte trat sehr langsame Entfärbung ein, aber gleichzeitig zeigten sich Bromwasserstoffnebel.

Als ein Gemisch molekularer Mengen (3,5 g C_5H_{10} mit 8 g Br_2) im zugeschmolzenen Glasrohre einige Tage im Düstern gestanden hatte, war beim Aufschmelzen kein Druck bemerkbar. Bei 100° ging die Einwirkung sehr träge, bei $128-130^{\circ}$ schneller vor sich. Die Bromfärbung war dann verschwunden, dafür aber eine Kohlenabscheidung bemerkbar. Die erweichte Spitze öffnete sich nun unter sehr starkem Drucke und Entweichen von Bromwasserstoffströmen. Als die rückständige Flüssigkeit mit Wasser und Natronlauge gewaschen und über geglüheter Pottasche getrocknet war, begann sie bei etwa 60° zu sieden, wobei etwas unverändertes Pentamethen überging. Hierauf stieg das Thermometer mit einer merklichen Verzögerung bei ca. $135-140^{\circ}$ (Pentamethenylbromür), bis endlich oberhalb 250° Verkohlung unter Bromwasserstoffentwicklung eintrat.

Pentamethen addirt daher kein Brom, sondern wird von letzterem erst bei höherer Temperatur unter Bildung von Substitutionsproducten angegriffen.