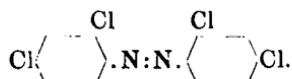


Sulfogruppe und die Nitrogruppe eliminiert und Chlor tritt dafür ein; es entsteht ein Tetrachlorazobenzol von der Formel



Diese Verbindung bildet sehr feine, lachsfarbige Nadelchen, schmilzt bei $161-162^\circ$ und wird beim Reiben stark elektrisch. In Benzol und in Benzol ist sie ziemlich leicht löslich, weniger in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Die oben angenommene Formel ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Reduction, es entsteht das gewöhnliche 2.4-Dichlorauolin.

Energischer wirkt Bromwasserstoff unter den gleichen Bedingungen auf die Nitroazosulfosäure ein, es entsteht in guter Ausbeute das bei 98° schmelzende 1.2.3.5-Tetraabrombenzol.

Auch die Isodiazoverbindungen reagiren energisch mit unterchloriger Säure; untersucht sind *p*-Nitroisodiazobenzolchlorid und Isodiazobenzolsulfosäure. In beiden Fällen findet Addition von zwei Hydroxylgruppen und Austritt von Wasser statt. Die entstehenden Verbindungen sind Nitramine, identisch mit den auf andere Weise darstellbaren.

Das *p*-Nitrobenzolnitramid ist bereits durch die Untersuchungen von Bamberger bekannt geworden, das Nitramin der Sulfanilsäure scheint dagegen noch nicht dargestellt zu sein. Es entsteht auch bei der Oxydation der Isodiazobenzolsulfosäure mit Kaliumpermanganat, aber in geringerer Ausbeute. Für die Ueberführung vieler Isodiazoverbindungen in Nitramine dürfte die Oxydation mit Chlorkalk die beste Methode sein.

440. N. Zelinsky und J. Zelikow: Ueber Trimethyltrimethylene.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 12. August 1901.)

Der chemische Charakter und die physikalischen Eigenschaften der Trimethyltrimethylene flössten uns, wegen ihrer Isomerie mit Hexamethylen, ein nicht geringes Interesse ein. Es waren hauptsächlich die neueren Untersuchungen von Gustavson¹⁾, die den chemischen Charakter des Trimethylenringes, den Grad seiner Be-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. 58, 458; 62, 270; Compt. rend. de l'Ac. des Sciences 131, 273.

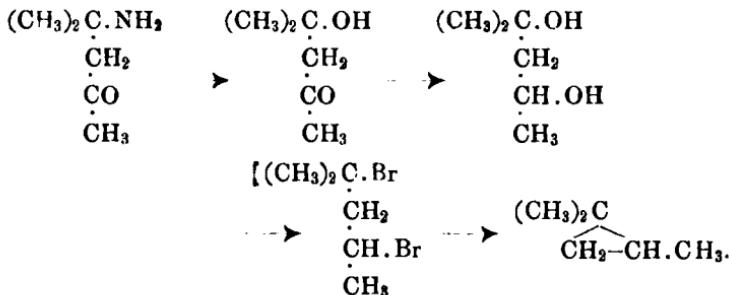
ständigkeit und die Bedingungen, unter welchen dieser Dreiring sich in eine offene Kette umwandelt, bedeutend aufgeklärt haben.

Wir stellten synthetisch zwei Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_8 H_{12}$ dar, die wir auf Grund ihrer Entstehungsweise und ihrer Eigenschaften für Derivate des Trimethylen halten.

Trimethylen bildet sich sehr leicht und in guten Ausbeuten bekanntlich nach der Reaction von Gustavson — bei der Einwirkung von Zinkstaub und 75-prozentigem Alkohol auf Trimethylenbromid — und stellt gegenwärtig ein leicht zugängliches Untersuchungsmaterial dar. Dasselbe kann keineswegs von den substituirten Trimethylenen: dem Methyltrimethylen von Demjanow und dem 1.1-Dimethyltrimethylen von Gustavson und Popper, gesagt werden. Wegen der Schwierigkeiten, die mit der Synthese dieser Kohlenwasserstoffe verbunden sind, konnten diese nur in kleinen Mengen dargestellt werden, und deshalb ist ihr chemischer Charakter noch nicht genügend studirt worden; immerhin aber ist schon jetzt aus den Arbeiten von Gustavson zu ersehen, dass trotz aller Aehnlichkeit der Reaction von Brom auf Trimethylen mit der Reaction desselben auf 1.1-Dimethyltrimethylen, dieses Letztere unter dem Einflusse von Bromwasserstoff seinen Ring so rasch öffnet, dass die normale Reaction der directen Anlagerung von Brom an 1.1-Dimethyltrimethylen unter diesen Bedingungen nicht stattfinden kann. Somit wird die Frage, in welchem Grade die Beständigkeit des Trimethylenringes sich in seinen Substitutionsproducten ändern kann, und überhaupt welche Eigenschaften diesen Derivaten beizumessen sind, für das Studium der chemischen Natur des ihnen zu Grunde liegenden Ringsystems nicht ohne Wichtigkeit sein.

1. Ueber 1.1.2-Trimethyltrimethylen.

Als Ausgangsmaterial diente das Heintz'sche Diacetonamin. Ferner wurde der Uebergang zum 1.1.2-Trimethyltrimethylen nach folgendem Schema durchgeführt:



Die beste Ausbeute an Diacetonalkohol wurde unter folgenden Bedingungen gewonnen: 500 g sauren oxalsauren Diacetonamins

wurden unter Erhitzen in $1\frac{1}{2}$ L Wasser aufgelöst; die Lösung wurde rasch abgekühlt, wobei eine bedeutende Menge des Salzes sich in sehr kleinen Krystallen ausschied. Zu der gut abgekühlten Lösung, die das Aminsalz suspendirt enthielt, wurden unter fortwährendem Umschütteln 114 g Kaliumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt; diese Manipulation nahm 2 Tage in Anspruch. Nachdem die Entwicklung der Stickoxyde aufgehört hatte, wurde das Gemisch mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade bis zu 50° erhitzt. Die emporgestiegene Schicht wurde mit Wasser mehrmals gewaschen und aus dem Waschwasser mit Pottasche der entstandene Ketonalkohol ausgeschieden; dieser wurde nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat der Destillation bei $B = 35$ mm unterworfen; die Hauptfraction (125 g) siedete bei $77-80^{\circ}$, was der Siedetemperatur des Diacetonalkohols, welcher von Heintze¹⁾ beschrieben worden ist, entspricht.

Trimethyltrimethyleglykol (2-Methylpentandiol-2.4).

120 g Diacetonalkohol wurden in 1 L Wasser aufgelöst und mit einem kleinen Ueberschusse von 3-procentigem Natriumamalgam im Kohlensäurestrom bei fortwährendem Umrühren reducirt. Das erhaltenen Glykol²⁾ wurde mit Pottasche ausgeschieden und destillirt. Ausbente 105 g.

0.1865 g Sbst.: 0.4198 g CO₂, 0.1982 g H₂O.

C₆H₁₄O₂. Ber. C 61.02, H 11.86.

Gef. » 61.34, » 11.80.

Dicke, süßliche Flüssigkeit; Sdp. $135-136^{\circ}$ bei 40 mm Druck; $d_{40}^{170} = 0.9254$; $n_{40}^{170} = 1.4311$; $R^2 = 32.72$; ber. für C₆H₁₄O₂: $R^2 = 32.75$.

Das Glykol wurde in das Bromid durch Erhitzen in einer Lintner'schen Flasche bis 60° mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure umgewandelt. Das Erhitzen bis 100° liefert schlechtere Ausbeuten an Bromid: es bilden sich viel Producte der Verharzung.

Das Bromid siedet bei 82° ($B = 21$ mm). Es raucht ein wenig an der Luft. $d_{40}^{200} = 1.5316$. Ausbente: 110 g.

0.3473 g Sbst: 0.8177 g BrAg.

C₆H₁₂Br₂. Ber. Br 65.50. Gef. Br 63.50.

¹⁾ Heintze, Ann. d. Chem. **178**, 342.

²⁾ Wenn man Diacetamin zuerst in den Aminoalkohol und weiterhin in das Glykol überschürt, so erhält man viel schlechtere Ausbeuten.

Der etwas zu geringe Gehalt an Brom wird durch die Gegenwart einer kleinen Menge Bromhydrin im Bromid erklärt.

Das Bromid wurde in üblicher Weise mit Zinkstaub und 80-prozentigem Alkohol bearbeitet. Der von uns benutzte Zinkstaub war völlig oxydfrei. Die Reaction ward von bedeutender Temperaturerhöhung, bis zum Sieden, begleitet; Wasserstoffentwickelung ist nicht bemerkt worden. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade (ca. 10 Stunden) wurde der entstandene Kohlenwasserstoff sammt dem Alkohol überdestillirt und mit Wasser ausgeschieden; eine Probe zeigte, dass der Kohlenwasserstoff von Haloïd frei war. Die Fractionirung ($B = 739$ mm) über Natrium lieferte folgende Theile:

- I. 57—59° Haupttheil,
- II. 60—95°,
- III. 95—145°.

Die Analyse der ersten Fraction ergab folgende Werthe:

0.1120 g Sbst.: 0.3511 g CO_2 , 0.1450 g H_2O .

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

Gef. » 85.54, » 15.86.

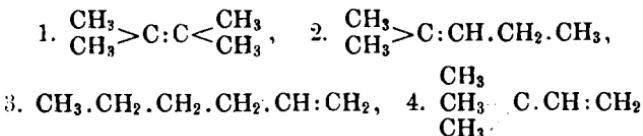
Spec. Gewicht der ersten Fraction: $d_{40}^{190} = 0.6832$. Brechungsvermögen $n_D^{190} = 1.3860$. Mol.-Brechungsvermögen $R^2 = 28.87$.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}R^2 = 27.63$; $\text{C}_6\text{H}_{12} = 29.33$.

Da die Molekularrefraction des Kohlenwasserstoffes die theoretisch für eine Formel C_6H_{12} gesättigten Charakters zu erwartende Refraction in hohem Grade überstieg, so war für uns die Vermuthung naheliegend, dass sich in unseren Händen ein keineswegs einheitlicher Kohlenwasserstoff befand, sondern dass wir ein Gemisch des Trimethyltrimethylen mit einem der Hexylene, deren Bildung bei anormalem Verlaufe der Einwirkung des Zinkstaubes auf das oben beschriebene Bromid möglich war, vor uns hatten. Zur Entfernung des vermeintlich gegenwärtigen ungesättigten Isomeren setzten wir den uns zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoff der Oxydation in der Kälte mit der theoretischen Menge 4-prozentigen Pernianganats ($\frac{2}{3}$ Mol. Permanganat auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff) aus, wobei die Menge des Letzteren so berechnet wurde, dass die Hälfte des ganzen Kohlenwasserstoffes oxydiert werden konnte. Die Oxydation wurde in 24 Stdn. bei öfterem Umschütteln, zuerst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur, ausgeführt. Der übrig gebliebene Kohlenwasserstoff wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Nach dem Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr lag sein Siedepunkt bei 56—57° ($B = 750$ mm).

$d_{40}^{19.50} = 0.6822$. $n_D^{19.50} = 1.3848$. Molekularrefraction $R^2 = 28.81$.

Die bei der Oxydation fast unverändert gebliebenen Constanten weisen auf die Einheitlichkeit des früher erhaltenen Kohlenwasserstoffes hin. Eine 1-prozentige Lösung von Permanganat wirkte auf den Kohlenwasserstoff sehr langsam ein. Nach Verlauf zweier Tage war die Lösung noch nicht ganz entfärbt. Wenn man notorisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe nimmt — wir verfügten über Hexylene von folgender Constitution:



— und sie gleichzeitig mit dem von uns dargestellten Kohlenwasserstoffe der Oxydation durch eine und dieselbe Permanganatlösung in zugeschmolzenen Röhren aussetzt, so ist der Unterschied in der Oxydation deutlich zu bemerken. Die erwähnten Hexylene entfärben das Permanganat in einer Stunde völlig.

Unser Kohlenwasserstoff kann nur eine von den folgenden Constitutionenformeln besitzen:

- $$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ 1. \quad \text{, 1.1.2-Trimethylcyclopropan.} \\ 2. \quad \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}=\text{CH}_3, \text{ Methyl-(2)-penten-(1) (unbekannt).} \\ 3. \quad \frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH:CH}_2, \text{ Methyl-(2)-penten-(4) (unbekannt).} \end{array}$$

Jedoch das Verhalten gegen Permanganat veranlasst uns, diesem Kohlenwasserstoffe die erste Formel beizulegen.

In der Litteratur über Hexylene ist von Couturier¹⁾ ein Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkte 57—59° beschrieben worden, der aus Pinakolinalkoholbromid durch Einwirkung von trocknem Aetzkali dargestellt worden war. Für diesen Kohlenwasserstoff stellt Couturier folgende Constitution fest:



Wegen der theoretisch möglichen Bildung von Trimethyltrimethylen aus Pinakolinalkoholbromanhydrid wurde die Arbeit von Couturier wiederholt.

Das Bromid, welches von uns durch Erhitzen von Pinakolinalkohol mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bis 100° erhalten

¹⁾ Ann. d. Chim. et de Phys. [6] 26, 470.

wurde, besass eine Siedetemperatur von $67-73^{\circ}$ bei $B = 100 \text{ mm}$. Wie es scheint, bilden sich hier mehrere isomere Bromide, was seine Erklärung noch in dem Umstande findet, dass wir bei der Einwirkung von trocknem Aetzkali, wie auch von Chinolin, zwei Kohlenwasserstoffe erhielten:

I. Sdp. $65-67^{\circ}$. $d_{40}^{19^{\circ}} = 0.6931$. $n_D^{19^{\circ}} = 1.4016$. $R^2 = 29.44$.
Ber. für C_6H_{12} $= 29.33$.

II. Sdp. $70-72^{\circ}$. $d_{40}^{19^{\circ}} = 0.7063$. $n_D^{19^{\circ}} = 1.4115$. $R^2 = 29.51$.

Der Kohlenwasserstoff vom Sdp. $70-72^{\circ}$ stellt Tetramethyläthylen dar, wie die Untersuchungen von Couturier gezeigt haben.

Das Bromid, welches bei dem Durchleiten von trocknem Bromwasserstoff durch abgekühlten Pinakolinalkohol (d. h. unter denselben Bedingungen, wie sie Couturier beschrieben hat) entstand, siedete gleichfalls bei $67-73^{\circ}$ ($B = 100 \text{ mm}$), erstarrte beim Abkühlen und schmolz wieder bei ca. $+12^{\circ}$. Unter dem Einflusse von trocknem Aetzkali entstehen aus diesem Bromid drei Kohlenwasserstoffe, die in folgende Fractionen zerfielen ($B = 746 \text{ mm}$):

I. Sdp. $56-58^{\circ}$: 6 g. $d_{40}^{20.5^{\circ}} = 0.6803$. $n_D^{20.5^{\circ}} = 1.3921$. $R^2 = 29.41$.

II. Sdp. $61-66^{\circ}$: 15 g. $d_{40}^{21^{\circ}} = 0.6900$.
dp. $70-73^{\circ}$: 8 g.

Das Brechungsvermögen unseres Trimethyltrimethylen, bei derselben Temperatur wie dasjenige der Fraction $56-58^{\circ}$, bestimmt, beträgt $n_D^{20.5^{\circ}}$ 1.3838.

Die Constante n für Trimethyltrimethylen weist einen bedeutend niedrigeren Wert als für den Kohlenwasserstoff von Couturier auf, obschon die specifischen Gewichte fast übereinstimmen.

Die Hälfte der ersten Fraction $56-58^{\circ}$ des Kohlenwasserstoffes von Couturier wurde in der Kälte mit 1-prozentiger Permanganatlösung oxydiert. Die Siedetemperatur des übrig gebliebenen Kohlenwasserstoffes war $57-58^{\circ}$ ($B = 749 \text{ mm}$).

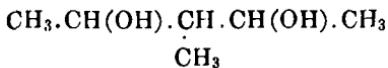
$$d_{40}^{20.5^{\circ}} = 0.6802. \quad n_D^{20.5^{\circ}} = 1.3919.$$

Die vergleichende Oxydation zeigte, dass der Kohlenwasserstoff von Couturier, Sdp. $57-59^{\circ}$, viel schneller als Trimethyltrimethylen oxydiert wird.

Somit zeigen uns das Verhalten zu Permanganat, das Brechungsvermögen und die Molekularrefraction, dass unser Kohlenwasserstoff nicht identisch mit demjenigen von Couturier ist, und dass dieser letztere Kohlenwasserstoff zu den Abkömmlingen des Aethylen gehörte, der unsrige hingegen von ringförmiger Structur ist.

2. Ueber 1.2.3-Trimethyltrimethylen.

Ein anderes Trimethyltrimethylen wurde aus dem Glykol von folgender Constitution



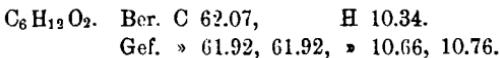
erhalten.

Es wurde Methylacetylacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, nach Dunstan¹⁾ durch Erhitzen des Natriumsalzes von Acetylacetone mit Methyljodid in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Methylacetylacetone mit dem Sdp. $76-77^\circ$ bei 28 mm Druck wurde in Wasser (1 Theil in 10 Theilen, unter Zusatz von etwas Natriumbicarbonat) aufgelöst und in einem starken Kohlensäurestrom durch 3-prozentiges Natriumamalgam unter fortwährendem Umrühren reduziert. — Die Reduction geht bedeutend schwerer vor sich; man ist gezwungen, die doppelte theoretische Menge von Amalgam einzuführen, und doch sind die Ausbeuten an Glykol leider schlecht. Bei der Fractionirung des Reactionsproduktes erhält man folgende Theile:

I. bis 104°	8 g	$B = 20\text{ mm.}$	III. $108-112^\circ$	17 g	$B = 20\text{ mm.}$
II. $104-107^\circ$	17 g		IV. $113-116^\circ$	15 g	
V. 116° und höher — harzige Substanz.					

Die Fractionen II, III und IV sind zähe Flüssigkeiten, die bei 0° nicht krystallisiren.

Die Analyse der II. Fraction zeigte, dass diese aus einem Ketonalkohol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ bestand.



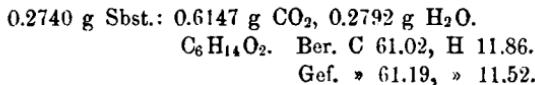
In dieser Fraction haben wir einen Ketonalkohol von der Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ vor uns.

$$d_{40}^{180} = 0.9937. \quad n_D^{180} = 1.4512. \quad R^2 = 31.46.$$

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2: R^2 = 31.33$.

Die Fraction $113-116^\circ$ ($B = 20\text{ mm.}$) bestand aus dem entsprechenden Glykol.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

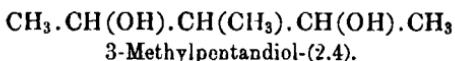


$$d_{40}^{140} = 0.9906. \quad n_D^{140} = 1.4524. \quad R^2 = 32.31.$$

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2: R^2 = 32.74$.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 428.

Das erhaltene Trimethyltrimethylenglykol besitzt folgende Constitution:



Die Zwischenfraction 108—112° (B = 20 mm) stellt ein Gemisch von Ketonalkohol und Glykol dar; bei wiederholter Reduction ging sie auch in das gesuchte Glykol über.

Das Glykol wurde durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° in das Bromid übergeführt.

Das Bromid siedet bei 95—100°, hauptsächlich bei 98° (B = 30 mm). Es raucht ein wenig an der Luft. Bei der Analyse wurde auch hier, wie im vorigen Falle, etwas weniger Brom als die Theorie fordert, gefunden.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes ging man aus von 18 g Bromid, 20 g Zinkstaub und 80 ccm 80-prozentigen Alkohols. Anfangs war man genötigt, um die Reaction anzuregen, ein wenig zu erhitzen, dann aber verlief dieselbe ohne äusseres Erhitzen; zum Schluss erwärmt man noch 13 Stunden lang auf dem Wasserbade. Als Product dieser Reaction erschien ein Kohlenwasserstoff, der sammt dem Alkohol abdestillirt und aus der Lösung mit Wasser ausgeschieden wurde. Zur Entfernung von Spuren des Haloids wurde der Kohlenwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang über Natrium erhitzt.

Der Haupttheil des erhaltenen Kohlenwasserstoffes besass eine Siedetemperatur von 65—67° bei B = 755.

0.0998 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.1271 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.72, H 14.28.
Gef. » 85.70, » 14.17.

$$d \frac{18^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.6946. \quad n_D^{18^{\circ}} = 1.3945. \quad R^2 = 28.91.$$

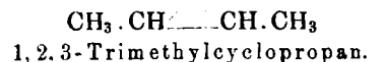
$$\text{Ber. für } C_6H_{12} | = 29.33.$$

Um den ungesättigten Kohlenwasserstoff, im Falle er sich gebildet hatte, zu entfernen, wurde die Hälfte des uns zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoffs mit 1-proc. Permanganatlösung oxydiert, ebenso wie im vorhergehenden Falle. Nach der Oxydation war die Siedetemperatur 65—66° (B = 748 mm).

$$d \frac{22^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.6921. \quad n_D^{22^{\circ}} = 1.3942. \quad R^2 = 28.87.$$

Nach Verlauf von 12 Stunden blieb die verdünnte Permanganatlösung in Gegenwart des Kohlenwasserstoffes noch gefärbt. Gleichzeitig damit wurde Permanganat mit einem notorisch ungesättigten

Kohlenwasserstoffe vollständig entfärbt. Für unseren Kohlenwasserstoff sind folgende Constitutionsformeln möglich:



Jedoch sein Verhalten zu Permanganat lässt eher einen gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff vermuten.

Bei der Wiederholung dieser Arbeit entschlossen wir uns, das Jodid des Trimethyltrimethylenglykols darzustellen und zu versuchen, von diesem zu einem ringsförmigen Kohlenwasserstoffe zu gelangen. Das Jodid wurde durch Erhitzen des 3-Methylpentandiols-(2.4) in einer Lintner'schen Flasche mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° dargestellt. Bei der Destillation im Vacuum zerstörte sich das Jodid; es wurde deshalb für die Reaction, ohne destillirt worden zu sein, verwendet. Mit Hülfe von Zinkstaub und wässrigem 80-prozentigem Alkohol wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen erste Hauptfraction zwischen 63—65° bei B = 748 mm siedete.

0.1548 g Sbst.: 0.4728 g CO₂, 0.2202 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.72, H 14.28.

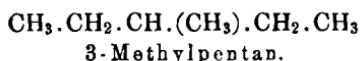
C₆H₁₄. » » 83.72, » 16.28.

Gef. » 83.65, » 15.80.

$$d \frac{190}{40} = 0.6681. \quad n^{190} = 1.3810. \quad R^2 = 29.86.$$

Ber. für C₆H₁₄:R² = 29.72.

Wie aus diesen Ergebnissen folgt, kounten unserem Kohlenwasserstoffe nur Spuren des Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung C₆H₁₂ beigemischt sein. In diesem Falle entstand also eines der isomeren Hexane mit der Constitution:



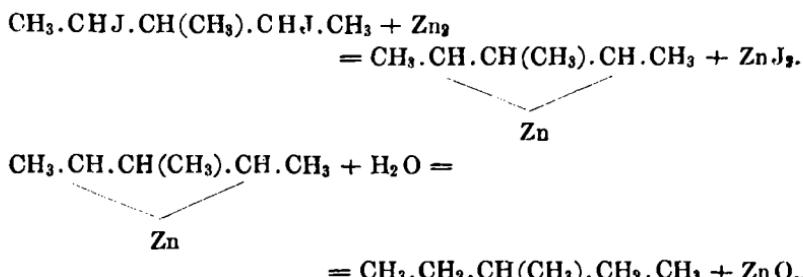
Anstatt unter dem Einflusse von Zinkstaub einen geschlossenen Ring zu bilden, wurde das Dijodid vollständig zu einem gesättigten Kohlenwasserstoffe reducirt. Diese Reaction erinnert an einen ganz ähnlichen, von Zelinsky und Naumow¹⁾ beschriebenen Fall, bei welchem

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1899, 89.

durch Einwirkung von Zinkstaub und wässrigem Alkohol auf das Jodid von folgender Constitution:



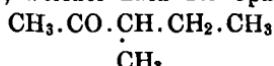
sich anstatt des erwarteten Dimethyltetramethylen, Hexan von normaler Structur bildete. Wegen ihrer Fähigkeit, leichter Zwischenprodukte — zinkorganische Verbindungen — zu liefern, erweisen sich die Jodide in den angegebenen Beispielen als untauglich, um den Uebergang von ihnen zu den Trimethylen- und Tetramethylen-Derivaten nach der Reaction von Gustavson ausführen zu können. Die Bildung von 3-Methylpentan aus dem Dijodid des Trimethyltrimethylen-glykols erklärt sich auf folgende Weise:



Dieser Kohlenwasserstoff ist ohne Zweifel identisch mit dem Methyldiäthyl-methan von Wislicenus¹⁾.

Charakteristisch für den von uns erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{14} erscheint sein Verhalten gegen schwache Permanganatlösung, welche vollständig und schnell entfärbt wird. Bis jetzt herrschte die Ansicht, dass eine Permanganatlösung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe nicht einwirkt. Dies unerwartete Verhalten eines der Hexane gegen Permanganat richtete unsere Aufmerksamkeit auf diesen gesättigten Kohlenwasserstoff, und wir wiederholten die Arbeit von Wislicenus, um den uns interessirenden Kohlenwasserstoff in grösserer Menge und in möglichst reinem Zustande zu erhalten.

Den Anweisungen von Wislicenus folgend, stellten wir Methyläthyl-acetessigester dar, welcher nach der Spaltung das Keton



lieferte; dieses besass folgende Constanten:

Siedetemperatur $117.6 - 117.8^\circ$ (corr.),

$$d_{4^\circ}^{18^\circ} = 0.8145. \quad n_D^{18^\circ} = 1.4002. \quad R^2 = 29.78.$$

$$\text{Ber. f. } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O: } R^2 = 29.80.$$

¹⁾ Ann. d. Chem. 219, 312.

Das Keton wurde mit Natrium in wässrig-ätherischer Lösung reducirt. Der erhaltene Alkohol wies folgende Eigenschaften auf:

Siedetemperatur 134° (corr.).

$$d_{4^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0.8037. \quad n_D^{18^{\circ}} = 1.4205. \quad R^2 = 31.11.$$

Ber. für $C_6H_{11}O: R^2 = 31.15$.

Seine Constitution ist: $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).C_2H_5$.

Der Alkohol wurde in das Jodid durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure übergeführt. *Wislicenus* gelang es nicht, das Jodid in reinem Zustande zu erhalten, und er verwendete es deshalb undestillirt für die Reaction. Wir destillirten das Jodid bei dem Drucke von 65 mm. Unter diesen Bedingungen siedet es fast ohne Zersetzung bei 83° . Sein spec. Gewicht ist $d_{4^{\circ}}^{18.5^{\circ}} = 1.4506$. Das Jodid wurde in den Kohlenwasserstoff mit Hülfe von Zink-Palladium¹⁾ übergeführt. Nach der Fractionirung des Kohlenwasserstoffes wurde die Hälfte des Haupttheiles, dessen Sdp. $62-66^{\circ}$ war, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Es wurde ein Kohlenwasserstoff mit der Siedetemperatur $62-64^{\circ}$ erhalten ($B = 746$ mm).

$$d_{4^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0.6626. \quad n_D^{18^{\circ}} = 1.3769. \quad R^2 = 29.80.$$

Ber. für $C_6H_{11}: R^2 = 29.72$.

[Bei *Wislicenus* hatte der Kohlenwasserstoff nach Bearbeitung mit starker Schwefelsäure eine Siedetemperatur von $62-64^{\circ}$ und $d_{4^{\circ}}^{20.5^{\circ}} = 0.6765$.]

Die andere Hälfte (8 g) derselben Fraction wurde mit 1-procentiger Permanganatlösung in der Kälte geschüttelt. Die Menge des Permanganats war so berechnet, dass die Hälfte des Kohlenwasserstoffes oxydiert werden konnte. Der übrig gebliebene Kohlenwasserstoff hatte nach dem Erhitzen über Natrium in zugeschmolzener Röhre dieselbe Siedetemperatur wie nach der Bearbeitung mit Schwefelsäure. Sdp. $62-64^{\circ}$.

$$d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.6680. \quad n_D^{20^{\circ}} = 1.3800. \quad R^2 = 29.79.$$

Ber. für $C_6H_{14}: R^2 = 29.72$.

0.1385 g Sbst.: 0.4253 g CO_2 , 0.2007 g H_2O .

C_6H_{14} . Ber. C 83.72, H 16.28.

Gef. » 83.80, » 16.10.

Wir hatten also den Kohlenwasserstoff von *Wislicenus* in vollkommen reinem Zustande vor uns. Durch den Vergleich seiner Constanten mit den Eigenschaften unseres 3-Methylpentans überzeugten wir uns, dass die beiden Kohlenwasserstoffe vollständig identisch sind

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 31, 3203 [1898].

und der Hexanreihe angehören. Dieser Kohlenwasserstoff unterliegt der Oxydation mit 1-prozentiger Permanganatlösung in der Kälte ebenso leicht wie der von uns oben beschriebene. Die Menge des Oxydationsmittels war so berechnet, dass $\frac{2}{3}$ Mol. Permanganat auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff kamen. Die Oxydation begann sofort. Nach ungefähr zwei Stunden war die Lösung vollkommen farblos. Von 4 g des in Oxydation genommenen Kohlenwasserstoffs wurde nach der Destillation mit Wasserdampf nur 0.1 g zurückgewonnen.

Die ungesättigte Natur der Kohlenstoffverbindungen wird in letzter Zeit immer öfter und öfter durch ihr Verhalten zu Permanganat geprüft; wenn alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe leicht und schnell der Oxydation unter dem Einflusse von Permauganat unterliegen, so ist das immerhin noch kein Beweis für den ungesättigten Charakter von Kohlenwasserstoffen überhaupt. In dem von uns untersuchten Beispiele wurde ein notorisch gesättigter Kohlenwasserstoff schnell vom Permanganat oxydiert; solch ein Verhalten zu dem genannten Oxydationsmittel ist selbstverständlich nur einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n+2} eigen. Normales Hexan verändert sich nicht unter dem Einflusse von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur, während sein Isomeres — das Methyldiäthylmethan — leicht oxydiert wird. Somit kann die Permanganatprobe nicht immer als Kriterium zur Bestimmung der ungesättigten Natur von Kohlenwasserstoffen dienen.

Wenn man sich zu unseren Trimethyltrimethylen wendet, so sieht man, dass sie sich vergleichsweise passiv gegen Permanganat verhalten, dies aber weist schon ohne Zweifel auf den gesättigten Charakter der Substanz hin.

Die Bestimmung der Molekularrefraction ($R^2 = 28.81$ für das eine und $R^2 = 28.87$ für das andere Trimethyltrimethylen) liefert einen bedeutenden Ueberschuss gegenüber der erwarteten theoretischen Zahl (R^2 für C_6H_{12} berechnet = 27.63). Dies Increment ist = 1, 2, jedoch nicht so gross wie für eine Aethylenbindung (1.707).

Gegen Brom sind unsere Kohlenwasserstoffe sehr reactionsfähig: jeder Tropfen trocknen Broms reagirt zischend mit ihnen, wobei Entwicklung von Bromwasserstoff zu bemerken ist. Das allgemeine Verhalten der Trimethyltrimethylen ist ebenso charakteristisch und eigenthümlich wie bei dem 1.1-Dimethyltrimethylen von Gustavson und Popper¹⁾. Man erhält den Eindruck, als wenn gleichzeitig mit der Substitution des Wasserstoffs im Trimethylen die »Spannung« in seinem Molekül grösser werde, und in dieser Hinsicht nähern sich die Derivate des Trimethylen allmählich den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Aethylenbindung.

¹⁾ loc. cit.