

Niederschlag nach gutem Auswaschen und Trocknen analysirte. Der als Dinitrosotoluol aufzufassende Körper besitzt einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch, der zumal beim Kochen mit Wasser deutlich hervortritt, da der Körper sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, und der an unterchlorige Säure erinnert. Er ist etwas sublimirbar, verträgt aber ein längeres Erhitzen auf 60—70° nicht, sondern zersetzt sich, obgleich er bei der Bestimmung des Schmelzpunktes erst bei 125° sich zu bräunen beginnt und gegen 144° unter schwacher Verpuffung schmilzt. Die von Nietzki und Kehrman<sup>1)</sup> beobachtete Wassertoff addirende Wirkung von Hydroxylamin konnte auch bei diesem Körper constatirt werden. Beim Kochen mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin löst sich das Dinitrosotoluol allmählich auf, der stechende Geruch verschwindet und aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Toluchinondioxim aus, welches durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

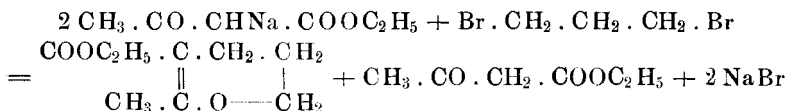
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		I.	II.
C <sub>7</sub>	84	56.00	56.34	— pCt.
H <sub>6</sub>	6	4.00	4.46	— »
N <sub>2</sub>	28	18.67	—	18.80 »
O <sub>2</sub>	32	21.33	—	— »
	150	100.00.		

#### 124. Paul C. Freer und W. H. Perkin (jun.): Synthese von Hexamethylenderivaten.

(Eingegangen am 1. März.)

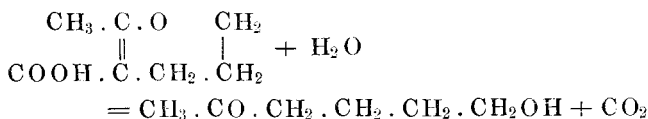
Lässt man Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so erhält man als einziges Product der Reaction den Methyldehydrohexoncarbonsäureäther<sup>2)</sup>:



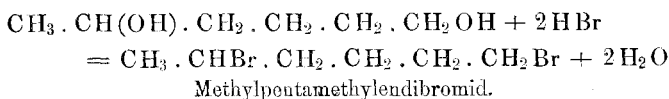
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 615.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. LI, 709.

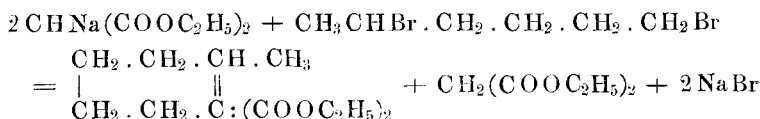
Die aus diesem Aether abgeschiedene Methyldehydrohexoncarbonsäure ist die Carbonsäure des inneren Anhydrids des Acetobutylalkohols und erleidet daher beim Kochen mit Wasser folgende Zersetzung:



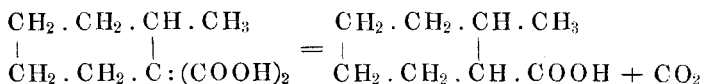
Der so gebildete Acetobutylalkohol lässt sich durch Reduction mit Natriumamalgam leicht in das entsprechende  $\delta$ -Hexylenglycol überführen und dieses geht nun beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure quantitativ in Methylpentamethylendibromid über:



Lässt man dieses Dibromid auf Natriummalonsäureäther einwirken, so entsteht als Hauptproduct der Reaction der bei  $260-265^\circ$  siedende Methylhexamethylendicarbonsäureäther (2. 1. 1):



Die freie Methylhexamethylendicarbonsäure (2. 1. 1) bildet aus Wasser umkrystallisirt harte farblose undurchsichtige Krystalle, welche bei etwa  $147^\circ$  schmelzen. Auf  $200^\circ$  erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Methylhexamethylencarbonsäure (2. 1), nach folgender Gleichung:

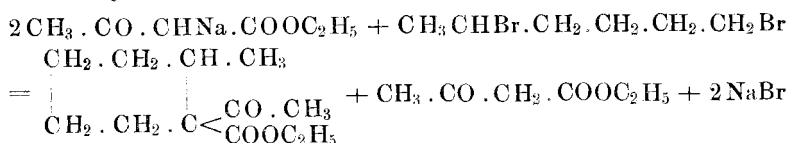


Methylhexamethylencarbonsäure bildet eine farblose Flüssigkeit von widerlichem Geruch, welche bei  $235-236^\circ$  siedet und in ihren Eigenschaften sehr an die Methylpentamethylencarbonsäure erinnert.

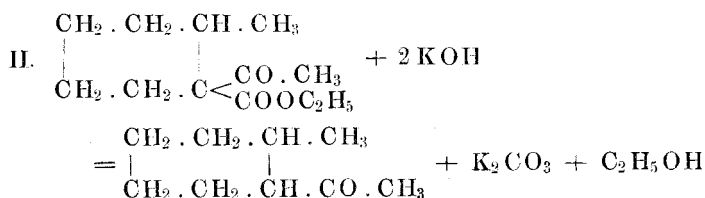
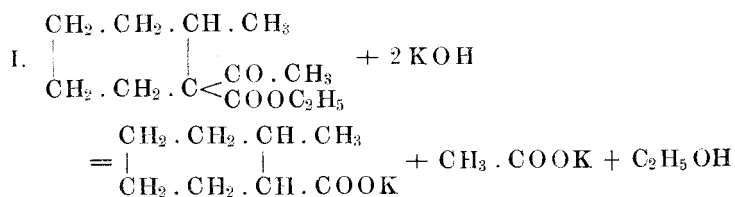
Beide Säuren sind in physikalischer, sowie chemischer Beziehung sehr sorgfältig untersucht worden, und die dabei erhaltenen Resultate bestätigen in willkommenster Weise die ihnen beigegebene ringförmige Structur.

Wir haben diese Versuche auf den Acetessigäther ausgedehnt und gefunden, dass in diesem Falle auch Hexamethylenderivate entstehen.

Lässt man auf Natracetessigäther Methylpentamethylen dibromid einwirken, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute Methylacetylhexamethylencarbonsäureäther, nach der Gleichung:



Dieser Aether zeigt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Acetylmethylpentamethylencarbonsäureäther — so zerfällt er ganz wie dieser beim Kochen mit alkoholischem Kali in Methylhexamethylencarbonsäure und Methylhexamethylenmethylketon, nach den Gleichungen:



Methylhexamethylenmethylketon, welches weitaus das Hauptproduct dieser Zersetzung darstellt, bildet ein farbloses, bewegliches, pfeffermünzähnliches riechendes Oel, welches bei 197—200° siedet.

Das zweite Spaltungsproduct, Methylhexamethylencarbonsäure, ist nur in kleinen Mengen erhalten worden. Sie siedete bei 234 bis 237° und schien mit der aus der Methylhexamethylencarbonsäure erhaltenen Säure in jeder Beziehung identisch zu sein.

Eine eingehende Mittheilung über die hier nur angedeuteten Resultate dieser Arbeit wird demnächst in dem Journal of the Chemical Society erscheinen.