

berlösung zuzugeben ist. Dass Gasbeleuchtung die Deutlichkeit des Versuches beeinträchtigt, versteht sich natürlich von selbst.

Ich beabsichtige, die Einwirkung von salpetriger Säure auf substituirtes Hydroxylamin zu untersuchen. Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Langenwalter unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank sage.

**146. F. W. Semmler: Ueber Derivate der  $\beta$ -Methyladipinsäure.**  
[Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

In meinem letzten Berichte<sup>1)</sup> geschah der Darstellung der  $\beta$ -Methyladipinsäure aus Pulegon durch Oxydation Erwähnung. Durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid wurde als weiteres Derivat das

$\beta$ -Methyl-Adipinsäuredichlorid,  $C_7H_{10}O_2Cl_2$ ,  
gewonnen.  $\beta$ -Methyl-Adipinsäure wurde mit Phosphorpentachlorid (auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Phosphorpentachlorid) innig gemischt; die alsbald unter sehr grosser Erwärmung eintretende Reaction kühlt man anfangs durch Eiswasser; zum Schluss ist Erwärmung auf dem Wasserbade nöthig, bis das Ganze flüssig geworden ist. Zur Abscheidung des gesuchten Dichlorids giesst man in Eiswasser und schüttelt mit Aether aus.

Nach Entfernung des Aethers destillirt das  $\beta$ -Methyl-Adipinsäuredichlorid bei 10 mm Druck, bei 117—119° unzersetzt über.

Volumgewicht bei 20° = 1.2201;  $n_D = 1.4709$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_2Cl_2$ .

Procente: C 42.64, H 5.08, Cl 36.04.

Gef.: » » 42.54, » 5.27, » 35.79.

Das Molecularbrechungsvermögen berechnet sich aus den angegebenen Zahlen zu 45.08; berechnet für  $C_7H_{10}O_2Cl_2 = 44.59$  pCt.

Optisch activ lenkt das Dichlorid den polarisirten Lichtstrahl rechts ab.

$\beta$ -Methyl-Adipinsäure-Amid,  $C_7H_{10}O_2(NH_2)_2$ .

Giesst man das Dichlorid in eine concentrirte wässrige Ammoniaklösung, so löst es sich allmählich in derselben auf. Durch Eindampfen der Lösung und allmähliches Erkaltenlassen krystallisirt das Amid aus der Lösung heraus, welches man durch wiederholte Krystallisation aus Wasser reinigt.

Das  $\beta$ -Methyladipinsäure-Amid stellt schneeweisse Krystalle dar; Schmelzpunkt 191°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3515.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_2(NH_2)_2$ .

Procente: C 53.17, H 8.86, N 17.72.

Gef.: » » 53.10, » 8.98, » 17.98.

Das Amid ist in Aether fast unlöslich; in Wasser leicht löslich; der polarisirte Lichtstrahl wird ebenfalls rechts abgelenkt.

$\beta$ -Methylpentamethylenol,  $C_6H_{12}O$ .

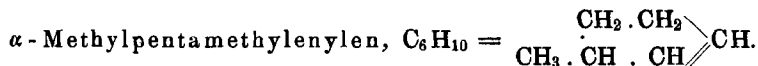
Dieser secundäre Alkohol wurde neulich<sup>1)</sup> aus dem zugehörigen Amin durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt. Da diese Methode keine befriedigenden Mengen gab, um die weiteren physikalischen Constanten genau festzustellen, wurde der Alkohol aus dem Keton  $C_6H_{10}O$ , aus dem  $\beta$ -Methylketopentamethylen, durch Reduction mit Alkohol und Natrium von Neuem hergestellt.

20 g des Ketons werden in 150 g Alkohol gelöst und hierzu 15 g metallisches Natrium gesetzt; fängt das Alkoholat an sich auszuscheiden, so füge man von Neuem Alkohol hinzu, bis sämmtliches Natrium verbraucht ist. Zur weiteren Reinigung des  $\beta$ -Methylpentamethylenols wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen und in der üblichen Weise mit Aether extrahirt.

Der Uebergang des Ketons in den Alkohol ist ein vollständiger, wenn man das Natrium in kleinen Portionen zusetzt.

Volumgewicht des  $\beta$ -Methylpentamethylenols = 0.9169 bei 20° C.;  $n_D = 1.4521$ ; hieraus ergibt sich das Molecularbrechungsvermögen zu 29.40; für  $C_6H_{12}O$  berechnet sich 29.14.

Setzt man das metallische Natrium in zu grossen Portionen auf ein Mal an, so erhält man neben dem Alkohol  $C_6H_{12}O$  ein höher (bei ca. 244°) siedendes Oel, welches das zugehörige Pinakolin zu sein scheint.



Um aus dem Alkohol  $C_6H_{12}O$  Wasser abzuspalten, wurden verschiedene wasserentziehende Mittel angewandt. Am besten eignete sich Zinkchlorid.

Gleiche Gewichtsmengen  $\beta$ -Methylpentamethylenol und gepulvertes Zinkchlorid wurde in einem Siedekölbchen innig gemischt und im Oelbade erwärmt. Bei ca. 120° des Oelbades tritt eine plötzliche Reaction ein, und es destillirt ein wasserhelles Oel über, welches nach nochmaliger Rectification einen Siedepunkt von 69—71° bei gewöhnlichem Luftdruck zeigt.

Die Analyse ergab, dass das Oel sauerstofffrei war, also einen Kohlenwasserstoff darstellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3519.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}$ ,

Procente: C 87.80, H 12.20.

Gef.: » » 87.80, » 12.91.

Danach kommt dem Kohlenwasserstoff zweifellos die Formel  $C_6H_{10}$  zu; und zwar ist derselbe der Repräsentant einer bisher unbekanntten Reihe von Kohlenwasserstoffen. Wir kennen bisher keine den Verbindungen  $C_{10}H_{18}$  des Sechsrings entsprechenden Verbindungen des Fünfrings.

Der Geruch des Kohlenwasserstoffs erinnert merkwürdigerweise an Allylsulfid.

Volumgewicht bei  $20^{\circ} = 0.7851$ ;  $n_D = 1.4201$ ; daher Molecularbrechungsvermögen = 26.91; berechnet für  $C_6H_{10}$  mit einer doppelten Bindung = 27.38.

Aus dem  $\beta$ -Methylpentamethylenol konnte die Wasserabspaltung in zweierlei Weise benachbart stattfinden; entweder entstand dann eine  $\alpha$ -Methyl- oder eine  $\beta$ -Methylverbindung. Dass die erstere in hervorragendem Maasse entstanden ist, ergibt die Oxydation mit Kaliumpermanganat; es wurde die  $\alpha$ -Methylglutarsäure erhalten.

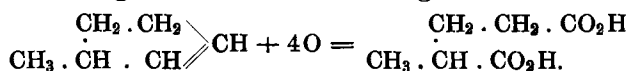
Man fügt eine 1 procentige Kaliumpermanganatlösung zu dem in Eiswasser suspendirten Kohlenwasserstoff allmählich hinzu; es tritt sofort Entfärbung ein, Auf 10 g Kohlenwasserstoff wendet man ca. 13 g Kaliumpermanganat an. Nach vollständiger Entfärbung destillirt man mit Wasserdämpfen das etwa unverbrauchte Oel ab und filtrirt von den Manganniederschlägen ab. Nach Ansäuerung des Filtrats mit Schwefelsäure zieht man wiederholt mit Aether aus; letzterer hinterlässt nach dem Abziehen ein zähflüssiges saures Oel, aus welchem sich allmählich Krystalle absetzen. Abgepresst und aus Chloroform und Petroläther umkrystallisirt, zeigen dieselben einen Schmelzpunkt von  $77.5^{\circ}$ ; die Säure ist optisch activ, gleich dem Kohlenwasserstoff rechtsdrehend.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}O_4$ .

Procente: C 49.32, H 6.85.

Gef.: » » 49.30, » 6.92.

Danach liegt die  $\alpha$ -Methylglutarsäure vor; aus der Mutterlauge der auskrystallisirten Säure konnte keine andere Säure isolirt werden. Danach haben wir obigen Kohlenwasserstoff als  $\alpha$ -Methylpentamethylenylen zu bezeichnen; die Spaltung bei der Oxydation findet an der doppelten Bindung statt, wesentlich nach folgendem Schema:



Holzminden, März 1893. Chem. Laboratorium der Fabrik  
Haarmann & Reimer.