

## 274. N. Zelinsky: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 18. Juni.)

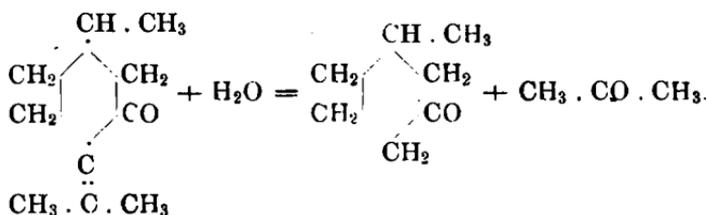
## VI. Abhandlung: Ueber Isomerisation von Methylhexamethylen.

Wie ich schon in meiner vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> angedeutet, habe erfolgt unter geeigneten Bedingungen auch bei Methylhexamethylen Isomerisation, und das erhaltene isomere Product zeigt nicht mehr den sechsgliedrigen Ring.

Zelinsky u. Generosow<sup>2)</sup> hatten im vorigen Jahre für Methylhexamethylen angegeben: Sdp. 101–102<sup>o</sup> und  $d_{40}^{180} = 0.7647$ . Da jedoch das damals beschriebene Product durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf  $\alpha$ -Methylhexamethylenalkohol bei 230<sup>o</sup> erhalten worden war, so lag nach den bei den Isomerisationserscheinungen des Hexamethylens selbst gemachten Erfahrungen die Befürchtung vor, dass das beschriebene Product kein ganz einheitliches sein könne.

Die erheblichen Schwierigkeiten, welche sich bei der Synthese der  $\alpha$ -Methylpimelinsäure<sup>3)</sup> für die Gewinnung von Methylhexamethylen bieten, haben mich veranlasst, nach einem bequemeren Weg zur Darstellung von Methylhexamethylen zu suchen, und wählte ich als Ausgangsproduct  $\beta$ -Methylketo-hexamethylen.

Wallach<sup>4)</sup> hat kürzlich die interessante Beobachtung gemacht, dass Pulegon, mit Wasser auf 250<sup>o</sup> im Autoclaven erhitzt, in Aceton und  $\beta$ -Methylketo-hexamethylen zerfällt. Somit verläuft die Reaction, unter Zugrundelegung der Semmler'schen<sup>5)</sup> Constitutionsformel für Pulegon, nach folgendem Schema:



Meine Versuche haben ergeben, dass man Pulegon im gewünschten Sinne viel einfacher durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure hydrolytisch spalten kann. Das noch heisse Gemisch von 50 g conc. Schwefelsäure mit 10 g Wasser wird auf einmal unter Schütteln zu 50 g Pulegon gegossen. Das Pulegon löst sich sofort auf, die Masse

1) Diese Berichte 30, 387.

2) Diese Berichte 29, 731.

3) Diese Berichte 29, 729.

4) Ann. d. Chem. 1896, 338.

5) Diese Berichte 25, 3515.

färbt sich dunkler unter bedeutender Wärmeentwicklung. Nach  $\frac{3}{4}$ , höchstens einer Minute wird zu dem Reactionsproduct Wasser zugegossen und mit Wasserdampf destillirt. Lässt man dagegen die Schwefelsäure länger einwirken, so tritt Verharzung ein, und die Ausbeute ist unbedeutend. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Spaltungsproduct wird von der wässrigen Schicht getrennt und letztere nochmals im Wasserdampfstrom behandelt. Alle so erhaltenen Antheile werden vereinigt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und fractionirt.

- 1) bis  $168^{\circ}$  noch Aceton enthaltend,
- 2)  $168-170^{\circ}$  Hauptfraction,
- 3)  $170-220^{\circ}$  Gemisch von Keton und unverändertem Pulegon.

Die letzte Fraction (3) nochmals in der oben beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, liefert neue Mengen des bei  $168-170^{\circ}$  siedenden Antheils. Die Ausbeute aus 500 g derartig verarbeiteten Pulegons betrug 240 g bei  $168-170^{\circ}$  siedenden Productes d. h. ca. 65 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge.

Bei nochmals vorgenommener Fractionirung ging fast die gesammte Menge bei  $168-169^{\circ}$  über. Der Siedepunkt und das zu  $d_{4}^{18} = 0.9111$  bestimmte specifische Gewicht wiesen darauf hin, dass hier das  $\beta$ -Methylketohexamethylen von Wallach vorlag. Zur Identificirung wurden noch das Semicarbazon, Schmp.  $180-181^{\circ}$  und das Oxim, Schmp.  $42-43^{\circ}$  dargestellt. Um das Keton in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wurden 100 g desselben mit 70 g salzsaurem Hydroxylamin und 90 g Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung in das Oxim übergeführt. Das Oxim wurde fractionirt und siedete bis zum letzten Tropfen ohne Zersetzung bei  $216-217^{\circ}$ , der Schmelzpunkt des destillirten Oxims hatte sich dabei nicht verändert,  $42-43^{\circ}$ . Bei 8 mm Druck ist der Sdp. des Oxims  $110^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Durch Erhitzen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus diesem das Keton regenerirt; es zeigte den früheren Siedepunkt  $168.5-169^{\circ}$ . (B = 743 mm).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Drehung des ursprünglichen Ketons } 168-169^{\circ} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad = + 5^{\circ} 41' \\ \text{Drehung des Ketons (aus dem Oxim) } 168.5- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 169^{\circ} = + 5^{\circ} 43' \end{array} \right\} \text{im } \frac{1}{2} \text{ dm-Rohr.}$$

Hiermit war nachgewiesen, dass schon beim Behandeln von Pulegon mit Schwefelsäure ein reines einheitliches Product erhalten wird.

<sup>1)</sup> Das Oxim des  $\alpha$ -Methylhexamethylenketons siedet unter 8 mm Druck bei  $108-109^{\circ}$ , ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst in der Kälte. Sein Semicarbazon schmilzt bei  $193-194^{\circ}$  unter Zersetzung.

Neuerdings haben Tiemann und Schmidt (diese Berichte 30, 23) den Siedepunkt des  $\beta$ -Methylketoexamethylens von Wallach zu  $164^{\circ}$  bestimmt; sie schrieben die gefundene Differenz der von ihnen angewandten Reinigungsmethode durch die Natriumbisulfidverbindung zu.

Das erhaltene  $\beta$ -Methylketoexamethylen wurde weiterhin in den zugehörigen Alkohol durch Natrium in wässrig-ätherischer Lösung übergeführt.

Der Alkohol siedet bei  $173-174^{\circ}$  ( $B = 750$  mm). (Wallach =  $175-176^{\circ}$ ).

Spec. Gew.  $d_{4}^{21^{\circ}} = 0.9137$ . (Wallach:  $d = 0.914$ ) } bei  $19^{\circ}$ .  
 $n_D^{\circ} = 1.4575$ . ( »  $n_D = 1.4581$ ) }  
 Drehung im 1 dcm-Rohr =  $-3^{\circ} 40'$ .

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{14}O$ .

Procente: C 73.68, H 12.28.

Gef. » » 73.89, » 12.28.

Dieser Alkohol ist eine wasserhelle, ziemlich dickflüssige Verbindung und viel weniger beweglich, als das Keton.

Durch Erhitzen mit 5 Vol. Jodwasserstoffsäure 1.96 auf dem Wasserbade lässt sich der Alkohol leicht in das Jodid überführen, welches ohne Zersetzung bei vermindertem Druck ( $30-33$  mm) bei  $97-99^{\circ}$  siedet; bei gewöhnlichem Druck, unter geringer Zersetzung, beträgt der Siedepunkt  $201-202^{\circ}$ . In ähnlicher Weise wurde auch das Bromid des Alkohols erhalten, welches zwischen  $61.5-62^{\circ}$  bei 8 mm Druck siedet. Von diesem Product wurde die Analyse gemacht, das specifische Gewicht und das Drehungsvermögen bestimmt:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}(CH_3)Br$ .

Procente: Br 45.19.

Gef. » » 45.44.

Spec. Gew.  $d_{4}^{19^{\circ}} = 1.2789$ ;

$[\alpha]$  im 2 dcm-Rohr =  $+5^{\circ} 45'$ .

Zur Darstellung des dem  $\beta$ -Methylhexamethylenalkohol entsprechenden Kohlenwasserstoffs wurden verschiedene Wege eingeschlagen:

I. Versuch: 30 g Alkohol, Sdp.  $173-174^{\circ}$  ( $B = 750$  mm) wurden mit dem 10-fachen Volumen Jodwasserstoffsäure, auf 6 Röhren vertheilt, 8 Stunden lang auf  $230^{\circ}$  erhitzt, der gebildete Kohlenwasserstoff in üblicher Weise gereinigt und über Natrium fractionirt: ( $B = 750$  mm).

- 1)  $91-93^{\circ} = 0.2 \text{ g}$ ; 2)  $93-98^{\circ} = 4 \text{ g}$ ; 3)  $98-102^{\circ} = 12.5 \text{ g}$ ;  
4)  $102-260^{\circ} = 3.5 \text{ g}$ .

Von der Fraction (2)  $93-98^{\circ}$  wurde das specifische Gewicht bestimmt

$$d_{\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.7657.$$

II. Versuch: 30 g des oben beschriebenen Jodids, (15 g Alkohol entsprechend), wurden mit 6 Volumen Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang auf  $270^{\circ}$  erhitzt. Die Fractionirung des Kohlenwasserstoffs ergab:

- 1)  $93-98^{\circ} = 3 \text{ g}$ ; 2)  $98-102^{\circ} = 6 \text{ g}$ ; 3)  $102-260^{\circ} = 2.5 \text{ g}$ ,  
(B = 750 mm).

Somit war bei der höher gewählten Erhitzungstemperatur eine relativ grössere Ausbeute der niedriger siedenden Fraction  $93-98^{\circ}$  erzielt worden.

Das spec. Gewicht der Fraction (1)  $93-98^{\circ} = d_{\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.7571$  gefunden.

III. Versuch: Der Kohlenwasserstoff vom I. Versuch vom Sdp.  $93-98^{\circ}$  und vom spec. Gewicht 0.7657 wurde mit Jodwasserstoffsäure auf  $270^{\circ}$  7 Stunden lang erhitzt, um zu erfahren, ob der Kohlenwasserstoff selbst dabei der Isomerisation unterliegt. Aus 4 g dieses Kohlenwasserstoffs resultirten 3 g vom Sdp.  $93-98^{\circ}$  (Haupttheil  $94-96^{\circ}$ ) von geringerem spec. Gewicht und zwar:  $d_{\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.7582$ .

Analyse: Ber. für  $C_n H_{2n}$ .

Procente: C 85.72 H 14.28.

Gef. » » 85.76, » 14.19.

Aus dem Versuch III geht hervor, dass die erneute Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den Kohlenwasserstoff aus Versuch I die Reaction im Sinne des zweiten Versuches weiterführt, worauf das erniedrigte spec. Gewicht hinweist (0.7582 gegen 0.7657). Ausserdem ist zu bemerken, dass unter diesen Bedingungen keine hoch siedenden Condensationsproducte gebildet werden.

IV. Versuch. Die Fraction  $98-102^{\circ}$  wurde mit Jodwasserstoffsäure 10 Stunden lang auf  $280-300^{\circ}$  erhitzt; 5 g der in Arbeit genommenen Menge ergaben bei der Fractionirung: 1)  $93-95^{\circ}$  ca. 1 g, 2)  $95-97^{\circ} = 3 \text{ g}$ , 3)  $97-99^{\circ}$  — weniger als 1 g. Auch hier konnten keine Condensationsproducte von höherem Siedepunkt nachgewiesen werden. Das specifische Gewicht der Hauptfraction  $95-97^{\circ}$  wurde zu:  $d_{\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.7605$  bestimmt.

Die gleich siedenden Fractionen aus den vorherbeschriebenen Versuchen wurden zusammen nochmals einer Destillation unterworfen; es resultirten:

1) 94 — 97° = 3.5 g . . . . .	$d_{40}^{19^{\circ}} = 0.7571$
2) 97 — 98 = 3.5 » . . . . .	$d_{40}^{20^{\circ}} = 0.7621$
3) 98 — 99 = 2 » . . . . .	$d_{40}^{21^{\circ}} = 0.7637$
4) 99—101 = 10 » . . . . .	$d_{40}^{20^{\circ}} = 0.7660$
5) 101—105 = 2 » . . . . .	$d_{40}^{18^{\circ}} = 0.7681$
6) 105—260 = 5 »	

Mit steigendem Siedepunkt ist auch ein Wachsen des specifischen Gewichtes bemerkbar. Der augenfällige Unterschied zwischen den specifischen Gewichten der Fractionen 1 und 2 liess vermuthen, dass der Antheil 93—97° ein Gemisch vorstellen müsse, in dem ein Kohlenwasserstoff mit geringerem specifischen Gewichte vorwaltet; aus diesem Grunde wurden beide Fractionen einer nochmaligen Trennung unterworfen:

Erhalten:

1) 93—96 . . . . .	$d_{40}^{19^{\circ}} = 0.7564$ ; $n_D = 1.4176$ (bei 18°)
2) 96—97 . . . . .	$d_{40}^{19^{\circ}} = 0.7620$ ; $n_D = 1.4197$ »

Berechnet für  $C_nH_{2n}$ .

gefunden für:

C 85.72 pCt.	1) 93—96° C 85.66 pCt.	2) 96—97° C 85.67 pCt.
H 14.28 »	H 14.39 »	H 14.29 »

Weiterhin wurden auch die übrigen vorher aufgeführten Fractionen analysirt:

Berechnet für $C_nH_{2n}$ .	gefunden für die bis 99° siedenden Antheile (vereinigte 97—98° und 98—99°)	gefunden für Fraction: 99—101°
C 85.72 pCt.	C 85.75 pCt.	C 85.50 pCt.
H 14.28 »	H 14.32 »	H 14.14 »

Von den Fractionen 93—96° und 96—97° wurde die Dampfdichte nach Victor Meyer bestimmt:

1) 93—96°	$d = 3.59$	Ber. für $C_7H_{14} = 3.4$ .
2) 96—97	$d = 3.6$	

Aus diesen Resultaten lässt sich schliessen, dass die erhaltenen, niedrig siedenden Fractionen nicht nur eine gleiche empirische Formel besitzen, sondern auch gleiches Molekulargewicht haben und somit Isomerisationsproducte des Methylhexamethylens vorstellen. Gegen Bromdämpfe sind alle Fractionen indifferent, in welchem Verhalten sich die cyclische Natur dieser Kohlenwasserstoffe äussert.

Lässt man auf die Fraction 99—101° Brom bei Gegenwart von Bromaluminium einwirken, so bildet sich leicht und sofort ein Bromid (Pentabromtoluol) in charakteristischen seidenglänzenden Nadelchen, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei 280—281° schmelzen.

Dagegen zeigen die niedrig siedenden Fractionen, in gleicher Weise mit Brom behandelt, ein abweichendes Verhalten, auf das ich später zurückkommen werde.

Aus den mitgetheilten Versuchen zur Darstellung des Methylhexamethylens geht hervor, dass durch Reduction des Alkohols oder dessen Jodids mit Jodwasserstoffsäure stets das Auftreten von Isomerisationsproducten bedingt ist. Selbst die höher siedenden Anthelle, zwischen  $98-102^{\circ}$  siedend, können nicht als einheitlicher Kohlenwasserstoff angesehen werden. Obwohl sie leicht in Pentabromtoluol übergeführt werden können, enthalten sie doch in gewisser Menge, durch Fractionirung nicht abzuschneidende Producte der Isomerisation<sup>1)</sup>. Um daher zu einem völlig einheitlichen, chemisch individuellen Kohlenwasserstoff zu gelangen, musste ein Weg eingeschlagen werden, bei dem eine Isomerisation nach Möglichkeit ausgeschlossen war, und habe ich als solchen die Reduction des Bromids von  $\beta$ -Methylhexamethylenalkohol durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gewählt. 30 g Bromid in alkoholischer Lösung und granulirtes Zink wurden unter Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung mit concentrirter Salzsäure allmählich versetzt. Nach mehrtägiger Einwirkung schied sich der gebildete Kohlenwasserstoff als ölige Schicht ab, welche auf Wasserzusatz grösser wurde. Das geschiedene, mit Chlorcalcium getrocknete und über Natrium fractionirte Reactionsproduct siedete zwischen:

$$100.2 - 100.4^{\circ} \text{ (B = 747 mm)}$$

$$\text{corr. Sdp.} = 101^{\circ}.$$

Niedriger siedende Fractionen waren gar nicht entstanden; dagegen wurde eine weit über  $101^{\circ}$  siedende Fraction erhalten, welche sich als noch unverändertes Bromid erwies.

Der Kohlenwasserstoff ( $C_7H_{14}$ ), Sdp.  $101^{\circ}$  ist gegen Bromdämpfe völlig indifferent. Die Dampfdichte wurde zu  $D = 3.56$  gegen 3.4 (nach der Theorie) gefunden.

Das specifische Gewicht  $d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.7694$ .

$$n_D = 1.4243 \text{ bei } 19^{\circ}.$$

#### Verhalten des $\beta$ -Methylhexamethylenjodids zu Bromaluminium.

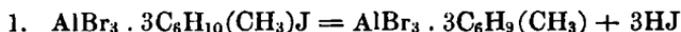
Durch Einwirkung von Bromaluminium auf das Jodid des  $\beta$ -Methylhexamethylenalkohols lässt sich der Kohlenwasserstoff gleichfalls in völlig reinem Zustande erhalten. Die Reaction erfolgt bei

<sup>1)</sup> Das Gleiche lässt sich auch von dem Eingang erwähnten, von Zelinisky und Generosow beschriebenen Methylhexamethylen (Sdp.  $101-102^{\circ}$ ) annehmen.

gewöhnlicher Temperatur, das Bromaluminium löst sich rasch in dem Jodid auf, es tritt reichliche Abscheidung von Jodkrystallen ein, und die gleichzeitig auftretende Jodwasserstoffsäure wirkt reducirend auf das Jodid ein. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst eine Doppelverbindung, deren Zusammensetzung vielleicht eine ähnliche ist, wie sie von Gustavson bei der Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen, die Bromide der gesättigten Alkohole und auf verschiedene Fractionen von Naphta gefunden worden ist. Gustavson<sup>1)</sup> giebt dieser Verbindung die Formel  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8$ . Als beständige Begleiterscheinung der Reaction ist das Auftreten von Grenzkohlenwasserstoffen anzusehen.

Nach dem Erscheinen der Arbeiten von Gustavson sind im Laboratorium von L. Meyer<sup>2)</sup> einige Jodide von gesättigten Alkoholen in ihrem Verhalten zu Chloraluminium untersucht worden; es ist dabei die Möglichkeit einer Darstellung von Grenzkohlenwasserstoffen nachgewiesen worden. Die Einwirkung von Bromaluminium auf Jodide ist bisher kaum studirt worden; wie der untersuchte Fall zeigt, verläuft die Reaction ziemlich analog, und bin ich gegenwärtig mit einer eingehenden Untersuchung des Verhaltens von Bromaluminium gegen Jodide der Polymethylenkohlenwasserstoffe beschäftigt.

Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  bei Einwirkung von Bromaluminium auf  $\beta$ -Methylhexamethylenjodid lässt sich folgendermaassen erklären:



In der ersten Phase bildet sich eine Doppelverbindung, aus welcher sich drei Molekeln Jodwasserstoff abscheiden. Diese wirken im Entstehungszustand reducirend auf die zweite Hälfte des in Reaction genommenen Jodids unter Jodabscheidung ein; somit ist nur aus der Hälfte Bildung von Kohlenwasserstoff zu erwarten. Das nach dieser Methode gewonnene Methylhexamethylen siedet constant bei:

$$100-100.4^0 (\text{B} = 743 \text{ mm}), \text{ corr. } 101^0.$$

Aus 26 g Jodid wurden 3 g des reinen Kohlenwasserstoffs erhalten, die gleichzeitig auftretenden, höher siedenden Antheile ( $102-230^0$ ) stellen Condensationsproducte vor (etwa 8 g).

$$d_{4^0}^{14^0} = 0.7693.$$

$$n_D = 1.4243 \text{ bei } 18^0.$$

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ .

Procente: C 85.72, H 14.28,

Gef. » » 85.82, » 14.23.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2619.

<sup>2)</sup> Diese Ber. 26, 2070 und 27, 2766; Köhlein *ibid.* 16, 560; Kluge, *Ann. d. Chem.* 282, 214.

Somit ist diese Verbindung völlig identisch mit dem bei der Reduction des Bromides mit Zink und Salzsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Diese Reaction mit Bromaluminium bewirkt auch bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$  keine Isomerisation im Sinne einer Veränderung des sechsgliedrigen Systems, worauf ich an dieser Stelle besonders hinweisen möchte. Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid bildet sich aus diesem Kohlenwasserstoff ausserordentlich leicht ein Bromirungsproduct vom Schmp.  $281-282^{\circ}$  (Pentabromtoluol). Methylhexamethylen und 1.3-Dimethylhexamethylen<sup>1)</sup> auf einem Wege gewonnen, der die Möglichkeit einer Isomerisation so gut wie ausschliesst, zeigen die folgenden Constanten, die ich hiermit zusammenstelle:

Methylhexamethylen, $C_7H_{14}$	1.3-Dimethylhexamethylen, $C_8H_{16}$
Sdp. = $101^{\circ}$ (corr.)	Sdp. = $120^{\circ}$ (corr.)
$d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}}$ = 0.7694	$d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}}$ = 0.7687
$n_D$ = 1.4243 bei $19^{\circ}$	$n_D$ = 1.4234 bei $20^{\circ}$ .

Die Identität des hier beschriebenen Methylhexamethylens mit dem durch Synthese aus  $\alpha$ -Methylpimelinsäure erhaltenen Product wurde im Parallelversuch noch in nachstehender Weise festgestellt:

$\alpha$ -Methylhexamethylenalkohol<sup>2)</sup> wurde in das Jodid (Sdp.  $196-197^{\circ}$  unter geringer Zersetzung) verwandelt und letzteres eine Stunde lang mit Bromaluminium im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die äusseren Erscheinungen waren die gleichen wie oben beschrieben; der abgeschiedene Kohlenwasserstoff siedete bei  $100-102^{\circ}$ . Durch Brom bei Gegenwart von Bromaluminium konnte er gleichfalls leicht in Pentabromtoluol vom Schmp.  $281-282^{\circ}$  übergeführt werden.

Auf Grund der hier angeführten Versuchsergebnisse und früherer theoretischer Erörterungen (Baeyer'sche Spannungstheorie) bezüglich der Isomerisation des Hexamethylens<sup>3)</sup> könnte die Vermuthung ausgesprochen werden, dass Methylhexamethylen sich zu einem fünfgliedrigen Ring isomerisirt d. h. zu Dimethylpentamethylen. In der That zeigen das synthetisch von Zelinsky und Rudsky<sup>4)</sup> dargestellte Dimethylpentamethylen und das isomerisirte Methylhexamethylen nur wenig von einander abweichende Constanten:

<sup>1)</sup> Anmerkung: In meiner 1. Abhandlung »Versuch einer Synthese von Naphtenen«, diese Berichte 28, 780, habe ich 1.3-Dimethylhexamethylen durch Reduction des entsprechenden Jodids mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

<sup>2)</sup> Diese Ber. 29, 731.

<sup>3)</sup> Diese Ber. 30, 387.

<sup>4)</sup> Diese Ber. 29, 403.

Dimethylpentamethylen	isomerisirtes Methylhexamethylen Dimethylpentamethylen?
Sdp. = 94° (corr.)	Sdp. = 93—96°
$d_{40}^{20}$ = 0.7543	$d_{40}^{19}$ = 0.7564
$n_D$ = 1.4130 bei 20°	$n_D$ = 1.4176 bei 17°.

Fast ebenso leicht wie Dimethylpentamethylen wird das isomerisirte Methylhexamethylen von rauchender stickoxydfreier Salpetersäure oxydirt, während das Methylhexamethylen (101<sup>u</sup>) in dieser Salpetersäure sich nur bei längerem Stehen löst.

Dieses verschiedene Verhalten gegenüber der Einwirkung von rauchender stickoxydfreier Salpetersäure ist schon früher<sup>1)</sup> von mir als unterscheidendes Characteristicum zwischen sechs- und fünfgliedrigen Methylenringen erwähnt worden, jedoch muss hervorgehoben werden, dass bei Einwirkung von absoluter Salpetersäure (durch Destillation im Vacuum von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure 1.4 erhalten) dieser charakteristische Unterschied fortfällt, indem eine solche Säure fast ebenso rasch Hexamethylen- wie Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe oxydirt.

Versuche, welche gegenwärtig in meinem Laboratorium im Gange sind, haben gezeigt, dass auch 1.3-Dimethylhexamethylen beim Erhitzen auf 300° mit Jodwasserstoffsäure einer Isomerisation unterliegt. Der hierbei entstehende Kohlenwasserstoff hat bei unveränderter cyclischer Natur ein geringeres spec. Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt, als das 1.3-Dimethylhexamethylen.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass alle bisher von mir beschriebenen synthetischen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe eine relativ grosse Beständigkeit besitzen, indem die Reduction in keinem einzigen Falle bis zur Sprengung des Ringes zur offenen Kette hat geführt werden können.

Bei einzelnen Theilen dieser Arbeit habe ich mich der werthvollen Mithilfe des Hrn. A. Generosow erfreut für welche ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

<sup>1)</sup> Diese Ber. 30, 389.