

Das Phenylhydrazon des Ketons wird aus einer alkoholischen Lösung des Ketons durch Phenylhydrazin langsam ausgefällt. Es ist ein wenig beständiger Körper; durch einen geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin wird es schon verändert. An der Luft wird es nach wenigen Minuten schwarz, sodass es nicht rein dargestellt werden konnte. Auch seine Salze fallen trübe aus und sind nicht krystallisiert zu erhalten, mit Ausnahme des Pikrates. Dieses krystallisiert aus Wasser in kleinen, dunkelgelben Nadeln. Schmp. 155°.



$C_{25}H_{19}N_7O_9$. Ber. C 53.5, H 3.4, N 17.5,

Gef. » 53.1, 53.3, » 3.6, 3.7, » 17.8,

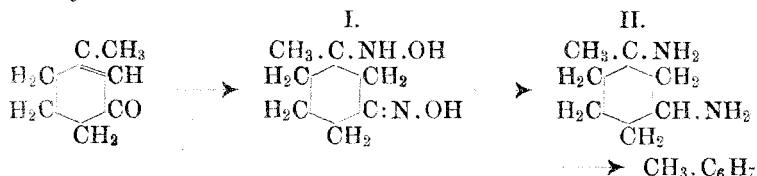
182. C. Harries: Ueber das $A^{1,3}$ -Dihydrotoluol und eine Modification der Wagner'schen Oxydationsregel.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium:]

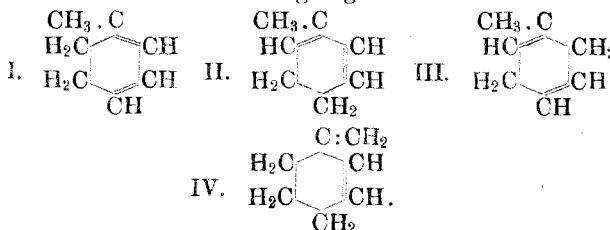
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In einer früheren Abhandlung habe ich eine neue Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe beschrieben, welche darin bestand, dass die Phosphate des Diamins bei der Destillation in Kohlenwasserstoff und Ammoniumphosphat zerfallen.

In der Ausarbeitung dieser Methode habe ich gemeinschaftlich mit E. Atkinson¹⁾ gezeigt, dass das Oxaminooxim (II) des Methylcyclohexenons (I) durch Reduction in ein Diamin (III) umgewandelt werden kann. Das Phosphat dieses Diamins liefert bei der Destillation ein Dihydrotoluol:



Vorausgesetzt, dass dieses Dihydrotoluol einen einheitlichen Körper repräsentirte, konnten, wie damals schon bemerkt wurde, mehrere Formeln für dasselbe in Betracht gezogen werden.

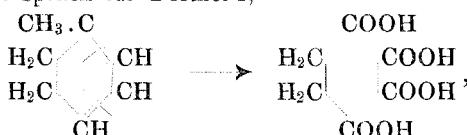


¹⁾ C. Harries, diese Berichte 34, 300 [1901].

Ich habe nun auf dem Wege der Oxydation diese Frage zu entscheiden versucht, und zwar schien mir dieselbe um so wichtiger, als bisher überhaupt für keinen cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoff der hydroaromatischen Reihe ein exacter Beweis geliefert wurde, dass die Lage der doppelten Bindung wirklich in der Stellung sich befindet, welche nach seiner Bildung vermuthet werden kann.

Die einzige Ausnahme bietet das Tetrahydropbenzol, von welchem indessen zunächst nur eine Form denkbar ist. Schon beim Tetrahydrotoluol¹⁾, welches aus 1-Methylecyclohexan-3-ol gewonnen wurde, können sich mindestens drei, durch eine andere Lage der doppelten Bindung unterschiedene Isomere bilden.

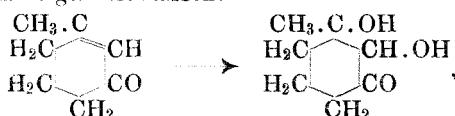
Bei der Oxydation des Dihydrotoluols mit Permanganat in wässriger Lösung entstehen nun ganz glatt Oxalsäure und Bernsteinsäure, dieses Resultat sprach für Formel I,



da man nach II Brenztraubensäure und Bernsteinsäure, nach III Malonsäure, nach IV Glutarsäure und Ameisensäure erwarten sollte.

Ich räume indessen ein, dass auch II und IV Oxalsäure und Bernsteinsäure liefern können.

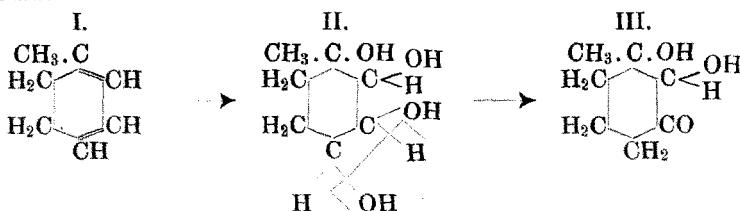
Nun hat sich aber gezeigt, dass die Oxydation des Dihydrotoluols anders verläuft, wenn man mit der für 4 Atome Sauerstoff berechneten Menge Permanganat in wässriger Acetonlösung arbeitet. Man gewinnt dann einen Körper, der in der nachstehenden Abhandlung genauer beschrieben wird. Es ist dies ein Dihydroxy-Methylcyclohexanon, welches man auch bei vorsichtiger Oxydation des Methylecyclohexenons mit Permanganat direct erhält. Diese Verbindung ist von Hagemann, der das Methylecyclohexenon zuerst oxydirte, übersehen worden; sie entsteht folgendermaassen:



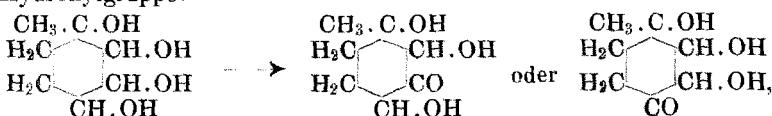
und ist als erstes Einwirkungsproduct des Permanaganats auf Methylecyclohexenon zu betrachten. Wie gesagt, gelingt es unter der oben angegebenen Bedingung, auch aus dem Dihydrotoluol, diese Cyclotriose zu erhalten. Die Bildung derselben ist nur so zu erklären, dass zuerst aus dem Dihydrotoluol I ein Tetrahydroxykörper II entsteht, der

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 289, 337 [1896], Knoevenagel, Ann. d. Chem. 297, 113 [1897], Kondakow und Schindelmeiser, Journ. für prakt. Chem. [2], 61, 477 [1900].

spontan in der Kälte in Dihydroxy-Methylecyclohexanon III und Wasser zerfällt:



Nach den drei anderen Formeln (II, III, IV) ist die Bildung des Dihydroxymethylecyclohexanons nicht zu erklären, und sie fallen demgemäß fort. Da die Oxydationen glatte Resultate ergeben haben, so scheint das Dihydrotoluol auch einheitlich zu sein und aus reinem $\Delta^{1,3}$ -Methylecyclohexadien zu bestehen. Diese Beobachtung zeigt, dass die Oxydationen ungesättigter Verbindungen nicht immer so zu verlaufen brauchen, wie man sie nach der Wagner'schen¹⁾ Oxydationsregel a priori erwarten dürfte. Denn hiernach sollte das Keton, welches sich dabei bildet, durch weitergehende Oxydation einer Hydroxylgruppe:



aber nicht durch Umlagerung und Wasserabspaltung entstehen, wie oben gezeigt wurde.

Das Wesentliche ist also, dass die Producte, welche bei der Oxydation eines Körpers mit ungesättigten Bindungen isolirbar sind, nicht soviel oxydierte Kohlenstoffatome zu enthalten brauchen, wie an den doppelten Bindungen betheiligt sind. Im vorliegenden Falle also ergeben 4 an den doppelten Bindungen betheiligte Kohlenstoffatome drei oxydierte Kohlenstoffatome.

Die beschriebene Umlagerung erinnert an die neulich von Wohl und Oesterlin²⁾ beobachtete spontane Bildung von Oxalessigsäure aus Diacetylweinsäureanhydrid und Pyridin in der Kälte.

Aus der Darstellungsweise und der Constitution des Dihydrotoluols lassen sich aber auch einige Schlüsse auf diejenige eines wichtigen Terpenkohlenwasserstoffes, des Terpinens, ziehen.

Das Terpinen entsteht neben *p*-Cymol, außer nach zahlreichen, anderen Bildungsweisen, bei der trocknen Destillation³⁾ des Chlor-

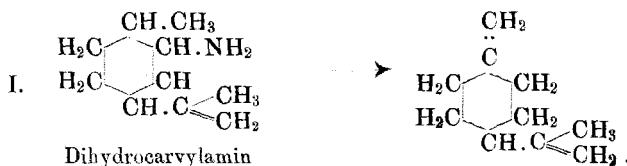
¹⁾ Vergl. Oxydation des Menthens, Wagner, diese Berichte 27, 1639 [1894].

²⁾ Diese Berichte 34, 1139 [1901].

³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 275, 120 [1893].

hydrats vom Dihydrocarvylamin (I), dessen Constitution wohl kaum bezweifelt wird. Eigentlich sollte man hierbei Dipenten erwarten.

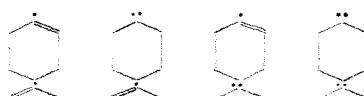
In einer kürzlich erschienenen Abhandlung hat Semmler¹⁾ darzuthun versucht, dass sich bei der Abspaltung des Salmiaks während des Ueberganges von Dihydrocarvylamin in Terpinen die dabei entstehende Doppelbindung in die Methylseitenkette verlegt, während die andere unverändert bleibt:



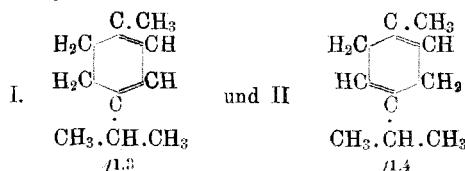
Wenn die Neigung zur Wanderung der Doppelbindung in die Seitenkette wirklich so gross wäre, dann kann man nicht einsehen, warum die Ammoniakabspaltung beim Uebergang des Methylcyclohexandiamins in Dihydrotoluol nicht in gleicher Weise stattfinden sollte, zumal hier dieser Vorgang durch die Stellung der Aminogruppe besonders erleichtert erscheint.

Zur Constitution des Terpinens.

Das Terpinen lässt sich mit Bromwasserstoff nicht in Dipentendihydrobromid umwandeln²⁾, deshalb sind folgende 4 Configurationen für dasselbe zu verwerfen.



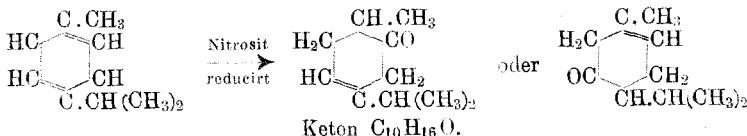
Aus der Bildung des Terpinens bei der Destillation des Dihydrocarvylaminchlorhydrats und derjenigen aus Terpineol bei der Behandlung mit Schwefelsäure ist ziemlich sicher anzunehmen, dass eine doppelte Bindung, wie im Dihydrotoluol, in Δ^1 gelagert ist. Nun ist nur noch die Stellung der zweiten doppelten Bindung zu bestimmen; sie kann sich aus oben angegebenen Gründen nicht in Δ^8 ⁽⁹⁾ und Δ^4 ⁽⁸⁾ befinden. Sie muss also in den Kern gewandert sein. Da Terpinen stets als inaktiver Kohlenwasserstoff beobachtet wurde, so bleiben hier ebenfalls nur zwei Möglichkeiten übrig, die dieser Eigenschaft Rechnung tragen.



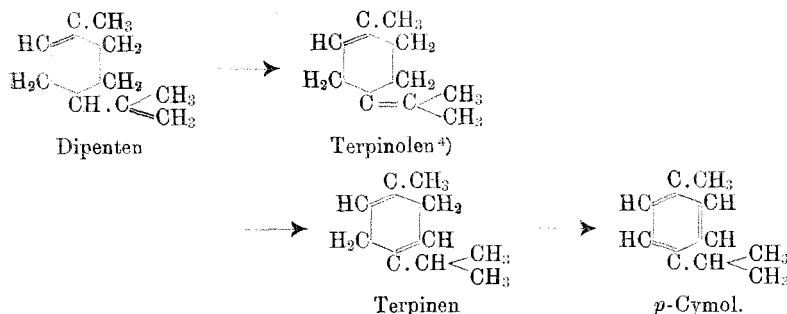
¹⁾ Diese Berichte **34**, 715 [1901].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **239**, 35 [1887].

Nun liefert das Terpinen ein Nitrosit¹⁾, welches, wie Wallach²⁾ kürzlich gezeigt hat, durch Reduction in ein ungesättigtes Keton C₁₀H₁₆O übergeht; dieses ist mit keinem bekannten Keton identisch. Wenn Terpinen $\Delta^{1,3}$ wäre, müsste entweder Carvomenthon oder Menthon entstehen, (vergl. Phellandrennitrit Wallach³⁾); da sich aber ein ungesättigtes Keton bildet, kann die Carbonylgruppe zu der restirenden Doppelbindung nur in $\beta\gamma$ -Stellung stehen.



Das Terpinen ist daher $\Delta^{1,4}$ -Menthadien und sollte identisch sein mit dem synthetischen Terpen von Baeyer aus Succinylbernsteinstear. Folgende Formelreihe zeigt den successiven Uebergang von Dipenten in Terpinen und Cymol an:



Die leichte Umwandelbarkeit des Terpinens in Cymol erklärt sich bequem auf diese Weise.

Die Oxydation des Terpinens mit Permanganat in Aceton behalte ich mir ausdrücklich vor.

An dieser Stelle danke ich den H.Hrn. Dr. Pulfrich in Jena und Dr. Tigges-Holzminden verbindlichst für ihre liebenswürdige Bereitwilligkeit, mich in den refractometrischen Untersuchungsmethoden zu unterweisen.

Bei der Ausführung des experimentellen Theiles der drei folgenden Abhandlungen habe ich die ausgezeichnete Unterstützung des Hrn. Dr. Wilhelm Haarmann genossen, wofür ich ebenfalls meinen herzlichen Dank ausspreche.

¹⁾ Weber, Ann. d. Chem. 238, 207 [1887].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 313, 361 [1900].

³⁾ Wallach u. Herbich, Ann. d. Chem. 287, 371 [1895]. ibid. 313, 345 [1900].

⁴⁾ Baeyer, diese Berichte 27, 436 [1894].

Experimenteller Theil.
(gemeinschaftlich mit Ernst Atkinson.)

Das Oxamino-methylcyclohexenon-oxim wurde bereits ausführlich beschrieben; es ist bisher der einzige Repräsentant dieser Körperklasse, welcher mit einem Molekül Wasser krystallisiert.

Das wasserfreie Product scheint ein Oel zu sein, ist aber bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden. Dass das Molekül Wasser nur als Krystallwasser gebunden ist, geht aus folgenden Derivaten hervor.

Das Oxalat des Oxaminomethylcyclohexenonoxims wird durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit einer ätherischen Auflösung von wasserfreier Oxalsäure erhalten. Es bildet eine weisse, undeutliche krystallinische Masse.

0.1538 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2488 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.2803 g Sbst.: 28 ccm N (764 mm, 17°).

C₇H₁₄N₂O₂.C₂O₄H₂. Ber. C 43.55, H 6.45, N 11.27.
Gef. » 44.12, » 6.68, » 11.69.

Oxydation des Oxamino-methylcyclohexenon-oxims.

Wie früher schon öfters gezeigt worden ist, lassen sich die Oxaminoxime durch gelbes Quecksilberoxyd zu Nitrosooximen oxydiren; im vorliegenden Falle entsteht der Körper



1 g des Oxaminooxims wird in Methylalkohol aufgenommen und in die siedende Lösung so lange gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis dieses nicht mehr reducirt wird. Die tief blau gefärbte Flüssigkeit wird im Vacuum eingedampft und hinterlässt eine weisse Krystallmasse, welche sich in Wasser, Alkohol, Benzol sehr leicht mit blauer Farbe löst. Die Substanz wird am besten dadurch gereinigt, dass man ihre benzolische Lösung freiwillig verdunsten lässt. Sie schmilzt dann bei 106—108° zu einem blauen Oele.

0.1836 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3654 g CO₂, 0.1250 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 22.40 ccm N (746 mm, 200).

C₇H₁₂N₂O₂. Ber. C 53.85, H 7.68, N 17.95.
Gef. » 54.28, » 7.67, » 17.55.

Das Dibenzoyloxaminomethylcyclohexenonoxim wird mit Benzoylchlorid in Pyridin als farbloses Oel erhalten, dessen ätherische Lösung mit Salzsäuregas behandelt ein festes Chlorhydrat abscheidet. Die Analyse dieses Letzteren ergab, dass ein Dibenzoylproduct vorlag.

Reduction des Oxaminooxims.

Hexahydro-m-toluylen-diamin: Die Darstellung und Reinigung dieses Körpers vermittelst des Sulfates ist schon früher be-

schrieben¹⁾), und ebenfalls sind die Resultate der Analyse mitgetheilt worden. Die freie Base wird aus dem Sulfat durch starkes Alkali abgeschieden, abgehoben und über Baryumoxyd im Vacuum destillirt; sie siedet unter 17 mm Druck bei 85—89° (wie die meisten Diamine nicht ganz genau).

Nach allem, was wir darüber beobachtet haben, scheint aber kein Gemenge von *cis-trans*-isomeren Verbindungen vorzuliegen. Zu diesem Zwecke wurde noch das folgende Salz dargestellt²⁾.

Das neutrale Nitrat des Diamins krystallisiert ebenfalls gut; man erhält es durch Eindampfen einer genau mit Salpetersäure neutralisierten wässrigen Lösung der Base im Vacuum. Hierbei bildet sich kein öliges Nebenprodukt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich.

0.2204 g Sbst. (im Vac. getr.): 44.5 cm N (763 mm, 28°).

$C_7H_{16}N_2 \cdot 2HNO_3$. Ber. N 22.05. Gef. N 22.47.

Dibenzoyl-hexahydrotoluylen-diamin wird nach der Schotten-Baumann'schen Methode erhalten.

Ausbeute aus 2 g Base 2.6 g Benzoylproduct. Dasselbe ist in Wasser nicht, in warmem Alkohol leicht löslich. Es schmilzt unscharf zwischen 247° und 270°.

0.0918 g Sbst.: 0.252 g CO_2 , 0.057 g H_2O . — 0.1588 g Sbst.: 12 ccm N (766 mm, 21°).

$C_{21}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 75.00, H 7.14, N 8.64.

Gef. » 74.87, » 6.95, » 8.72.

Hexahydrotoluylen-diamin-diphenylharnstoff wird beim Zusammenbringen einer absolut-ätherischen Auflösung der wasserfreien Base mit Phenylcyanat unter Kühlung erhalten.

Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rhombischen säulenförmigen Krystallen. Der Körper schmilzt unscharf zwischen 210° und 240°.

0.1262 g Sbst.: 0.3165 g CO_2 , 0.0811 g H_2O . — 0.1272 g Sbst.: 7 ccm N (768 mm, 22°).

$C_{21}H_{26}N_4O_2$. Ber. C 68.66, H 7.10, N 15.30.

Gef. » 68.39, » 7.14, » 15.38.

$\Delta^{1,3}$ -Dihydrotoluol ($\Delta^{1,3}$ -Methylecyclohexandién).

Die Bereitung dieses Kohlenwasserstoffs ist schon das vorige Mal genau beschrieben worden; wir haben nur hinzuzufügen, dass die Ausbeute am besten ist (ca. 50 pCt.), wenn man die Destillation des Phosphates in kleinen Mengen, höchstens zu 20 g, vor-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ vergl. Goldschmidt, diese Berichte 30, 2069 [1897], sowie Harries und Meyrhofer, diese Berichte 32, 1352 [1899].

nimmt. Es sind so über 100 g des Dihydrotoluols dargestellt worden. Der Siedepunkt liegt, nach Toluol corrigirt, bei 111—111.5° unter 759.4 mm Druck. Spec. Gew. 0.8478 bei 18°.

Brechungsindex $n^{20} = 1.47887$.

Molekularrefraction. Ber. 31.43. Gef. 31.44.

Der Kohlenwasserstoff ist so leicht rein zu erhalten, dass er schon nach einmaligem Fractioniren bei der Elementaranalyse genau stimmende Werthe liefert, auch ist er beliebig lange haltbar.

0.1148 g Sbst.: 0.6123 g CO₂, 0.1748 g H₂O.

C₇H₁₀. Ber. C 89.36, H 10.63.

Gef. » 89.20, » 10.74.

Die Resultate einer anderen Analyse sind schon früher mitgetheilt worden. Das Dihydrotoluol absorbiert in Eisessig leicht Brom und bildet damit ein in Wasser unlösliches, schweres Oel, welches aber beim Trocknen im Vacuumexsiccatore unter Bromwasserstoffabgabe verharzt. Mit Bromwasserstoffeisessig liefert es ein öliges Dibromhydrat von charakteristischem Terpentinölgeruch. Dasselbe ist ebenfalls leicht zersetzblich.

In krystallinischen Zustande liess sich dagegen durch Einwirkung von Aethylnitrit und Eisessig ein Nitrit erhalten. Die Ausbeute ist aber bisher so gering gewesen, dass diese Verbindung noch nicht weiter untersucht werden konnte. Die grösste Menge des Dihydrotoluols verharzt bei dieser Behandlung. Auf die Färbung mit alkoholischer Schwefelsäure und den Geruch wurde schon früher hingewiesen.

Oxydation des Dihydrotoluols.

Mit Permanganat in wässriger Lösung:

10 g Dihydrotoluol, suspendirt in ca. 200 ccm Wasser, wurden unter Eiskühlung und gutem Schütteln langsam mit einer 5-prozentigen, wässrigen Lösung von 78 g Permanganat versetzt. Nachdem das Permanganat verbraucht war, wurde vom Braunstein abfiltrirt, in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet und im Vacuum bis auf ca. 100 ccm eingedampft. Die Hälfte des Rückstandes wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und ergab ca. 2 g eines krystallinischen Körpers, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 184° (u. Z.) besass. Bei der Analyse erwies er sich als reines oxalsaurer Phenylhydrazin; es konnte keine Spur einer Ketosäure bei der Oxydation beobachtet werden.

0.1508 g Sbst.: 0.3024 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.0602 g Sbst.: 9.8 ccm N (26°, 757 ccm).

C₁₄H₁₈N₄O₄. Ber. C 54.9, H 5.88, N 18.3.

Gef. » 54.7, » 6.07, » 18.39.

Die andere Hälfte des eingedampften Rückstandes wurde zum Nachweis der Bernsteinsäure nach Neuberg¹⁾ mit Salmiaklösung eingedampft, das Gemenge der trocknen Salze mit Zinkstaub destillirt, wobei die reichliche Bildung von Pyrrol, kenntlich an der Fichtenspahnreaction, das Vorhandensein der Bernsteinsäure anzeigen. Wir bemerken, dass diese Oxydation, mehrere Male wiederholt, stets die gleichen Resultate ergab und keine anderen Säuren nachweisbar waren.

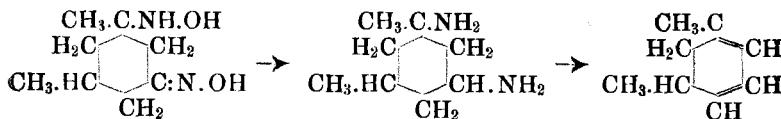
Oxydation mit Permanganat in Aceton²⁾ bei Gegenwart von Wasser.

10 g Dihydrotoluol wurden, mit 23 g Permanganat, gelöst in 700 ccm Aceton + 40 ccm Wasser, in der Kälte vorsichtig oxydiert und in derselben Weise weiter behandelt, wie schon früher³⁾ angegeben worden ist. Die vom Aceton durch Abdampfen im Vacuum grösstenteils befreite auf ca. 100 ccm eingedampfte Lauge scheidet auf Zusatz von Kaliumcarbonat in der Kälte ein Öl ab, welches sich durch Aether isoliren lässt. Das Öl siedet unter 12—13 mm Druck bei ca. 112—120°; es ist farblos, in Wasser leicht löslich und reducirt Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte. Es besitzt die Eigenschaften eines Ketons, indem es leicht ein Semicarbazone liefert, welches, aus Wasser umkrystallisiert, bei 221° schmilzt. Dieses ist identisch mit dem Semicarbazone, welches man aus dem bei der directen Oxydation des Methylcyclohexenonsgewonnenen Dihydroxymethylcyclohexanon darstellen kann. Gleiche Theile der beiden Semicarbazone zusammengerieben, geben keine Schmelzpunktsdepression.

Nähere Angaben über dieses Keton finden sich in der nächsten Abhandlung.

A^{1,3}-Dihydro-m-xylol (A^{1,3}-Dimethyl-1,5-cyclohexadien).

Das Dihydro-m-xylol wurde analog wie das Dihydrotoluol aus dem Oxaminoim des Dimethylcyclohexenons⁴⁾ durch Reduction zum Diamin und Destillation des Phosphates dargestellt.



¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 31, 574 [1901].

²⁾ Sachs, diese Berichte 34, 500 [1901].

³⁾ Harries und Schauwecker, diese Berichte 34, 2987 [1901].

⁴⁾ Harries und Matfus, diese Berichte 32, 1340 [1899].

Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ist nicht weiter bewiesen worden, es liegt aber kein Grund zu der Annahme vor, dass in diesem analogen Fall die Ammoniakabspaltung anders verlaufen ist.

Hexahydroxylendiamin.

Die Reduction des Oxaminooxims wurde in derselben Weise, wie früher geschildert, vorgenommen. Die mit Wasserdampf aus der alkalischen Flüssigkeit übergetriebene Base, mit Salzsäure im Vacuum eingedampft, hinterliess einen Syrup, welcher beim Erwärmen mit absolutem Alkohol krystallinisch erstarrte. Durch Umlösen aus Alkohol-Aether wurde das Salz gereinigt; es krystallisiert in farblosen, rhombisch pyramidalen Prismen von hohem Schmelzpunkt.

0.1472 g Sbst.: 0.2409 g CO₂, 0.1257 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 20.2 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1812 g Sbst.: 0.2420 g AgCl.

C₈H₁₈N₂, 2HCl. Ber. C 44.65, H 9.30, N 13.02, Cl 33.02.
Gef. » 44.63, » 49.8, » 12.66, » 33.02.

Die freie Base lässt sich durch starkes Alkali aus dem Chlorhydrat abscheiden und wird durch Destillation über Baryumoxyd im Vacuum entwässert. Sdp. 103—105° unter 27 mm Druck. Farblose Flüssigkeit, welche leicht aus der Luft Kohlensäure absorbirt.

Hexahydroxylendiamin-diphenylharnstoff entsteht nach der früher beschriebenen Methode aus der wasserfreien Base und Phenylcyanat in absolutem Aether. Aus heissem Alkohol krystallisiert er in Nadeln vom Schmp. 247°.

0.1008 g Sbst.: 0.2554 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 21.2 ccm N (20°, 763 mm).

C₂₂H₂₈N₄O₂. Ber. C 69.47, H 7.37, N 14.74.
Gef. » 69.10, » 7.39, » 14.53.

Das Phosphat des Diamins wird als Syrup erhalten, wenn man die Base mit Phosphorsäure eindampft. Bei der trocknen Destillation zerfällt es in Ammoniak und Dihydroxylol, welches als hellgelbes Oel überdestillirt. Dasselbe wird in der gewohnten Weise gereinigt, besitzt lauchartigen Geruch und siedet über Natrium bei 126—128° unter 750 mm Druck (uncorr.)¹⁾.

0.1702 g Sbst.: 0.5534 g CO₂, 0.1709 g H₂O.
C₈H₁₂. Ber. C 88.89, H 11.11.
Gef. » 88.67, » 11.24.

¹⁾ Das Dihydroxylol aus Methylheptenon von Wallach (Ann. d. Chem. 258, 326 [1890]) scheint hiervon verschieden zu sein; es siedet bei 131°; vergl. Verley, Bull. soc. chim. (3) 17, 180 [1897].

Auch hier erhält man bei leidlicher Ausbeute leicht einen reinen Kohlenwasserstoff. In Bezug auf Farbreactionen verhält sich derselbe ganz ähnlich wie das Dihydrotoluol.

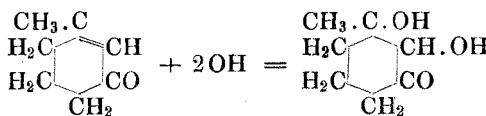
In Gemeinschaft mit Hrn. Antoni habe ich auf analogem Wege das $\Delta^{1,3}$ -Dihydrometacymol dargestellt, worüber in Kürze Mittheilung erfolgen wird.

183. C. Harries: Ueber eine cyclische Ketotriose und ihre Ueberführung in Methyl-*o*-diketohexamethylen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Wie Hagemann¹⁾ in seiner vortrefflichen Untersuchung gezeigt hat, entsteht bei der Oxydation des Methylcyclohexenons mit Permanganat in alkalischer Lösung γ -Acetobuttersäure. Wenn man nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren arbeitet, kann man leicht das Zwischenproduct dieser Oxydation fassen, welches aus Methylcyclohexenon nach der Gleichung entsteht:



und identisch ist mit der Cyclotriose aus $\Delta^{1,3}$ -Dihydrotoluol (vergl. die vorhergehende Abhandlung).

Früher habe ich in Gemeinschaft mit Pappos²⁾ gezeigt, dass Mesityloxid in eine Trimethyltriose durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung übergeführt werden kann. Beim Methylcyclohexenon lässt sich die Umwandlung in die Triose besser in wässriger Lösung vornehmen.

25 g Methylcyclohexenon werden mit 25 g Kaliumpermanganat in 2-prozentiger wässriger Lösung unter Köhlung und Turbiniren oxydiert. Die nach dem Abpressen des Manganschlammes gewonnene alkalische Lauge wird mit Kohlensäure gesättigt und darauf im Vacuum auf ca. 100 ccm eingedampft. Aus dem Rückstand scheidet Kaliumcarbonat ein Oel ab, welches, durch Aether isolirt, bei 108—110° unter 12 mm Druck nach zweimaligem Fractioniren siedet. Die Substanz bildet zunächst einen dicken, farblosen Syrup, dessen Dämpfe nach verbranntem Zucker riechen, der Geschmack ist wenig bitter. Mit Eisenchlor-

¹⁾ Diese Berichte 26, 876 [1893].

²⁾ Harries und Pappos, diese Berichte 34, 2979 [1901].