

sung in eine Kältemischung gestellt wird. Es fallen 1.05 g hellgelbe Krystalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 122—122.5° schmelzen. Die Mutterlauge liefert beim Fällen mit Wasser noch 0.5 g vom Schmp. 110°.

Die Analyse ergab, daß der bisher nicht bekannte Monoäthyläther des Dinitro-resorcins entstanden war.

0.1500 g Sbst.: 0.2315 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 13.3 ccm N (23°, 720 mm.)

C₆H₂(NO₂)₂.OC₂H₅.OH. Ber. C 42.09, H 3.54, N 12.28.
Gef. » 42.09, » 3.52, » 12.56.

Statt der Diazotierung ist also die Amino- durch die Äthoxylgruppe ersetzt worden.

Der Dinitroresorcinäther ist in kaltem Alkohol ziemlich, in warmem sehr leicht löslich. Petroläther löst ihn auch in der Hitze nur wenig; in Ligroin ist er kalt schwer, heiß sehr leicht löslich und kry stallisiert daraus in schönen, hellgelben Prismen. Alkalien lösen ihn mit intensiv gelber Farbe, Säuren fällen ihn wieder aus.

Zum Zweck der Konstitutionsbestimmung haben wir das Nitrosierungsprodukt (0.4 g) mit Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 180—200° erhitzt; es ging dabei vollständig in Lösung. Beim Öffnen des Rohrs konnte Chloräthyl nachgewiesen werden.

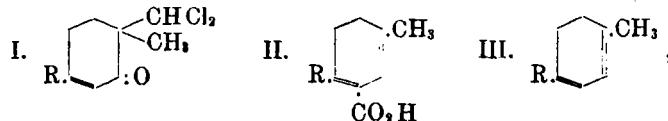
Durch Ausäthern wurde 2.4-Dinitro-resorcin erhalten, das nach zweimaliger Krystallisation den von Lippmann und Fleißner¹⁾ angegebenen Schmp. 145° zeigte.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. techn. Hochschule.

173. K. v. Auwers und R. Hinterseber: Über Dialkylcyclohexadiene und deren Carbonsäuren.

(Eingegangen am 6. August 1915.)

Aus o-Kresol lassen sich, wie früher²⁾ gezeigt wurde, Derivate eines Cyclohexenons gewinnen, deren Formel I (R = Alkyl) sicher bewiesen ist. Kocht man diese Ketone mit alkoholischer Kalilauge,

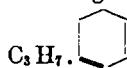


so entstehen aus ihnen zweifach ungesättigte hydroaromatische Säuren, die durch Abspaltung von Kohlendioxyd in zwei

¹⁾ M. 6, 814 [1885].

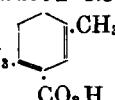
²⁾ Auwers und Hessenland, B. 41, 1790 [1908].

fach alkylierte Cyclohexadiene übergeführt werden können¹⁾). Die chemische und spektrochemische Untersuchung ergab für diese Kohlenwasserstoffe die allgemeine Formel III; für die Säuren blieb danach nur das Schema II übrig.

Diese Reaktionsfolge war deswegen von besonderem Interesse, weil auch das α -Terpinen,  C_9H_{12} , seiner Struktur nach zu jener Gruppe von Kohlenwasserstoffen gehört und sich somit aus dem *o*-Kresol künstlich darstellen läßt. Allerdings ist der Weg lang und noch nicht in allen seinen Strecken völlig aufgeklärt; auch weist das so gewonnene Terpinen in seinen physikalischen Eigenschaften bemerkenswerte Unterschiede gegen die auf andere Weise dargestellten Präparate dieser Verbindung auf²⁾, und Semmler³⁾ hat aus diesen Gründen Zweifel an der Natur des aus *o*-Kresol erhaltenen synthetischen α -Terpinens geäußert.

Wir haben uns daher bemüht, weitere Beweise für die Struktur jener Kohlenwasserstoffe und der Säuren, aus denen sie entstehen, beizubringen und haben dabei gleichzeitig die meisten der früheren Versuche, die zum Teil nur mit geringen Substanzmengen angestellt wurden, wiederholt und in allen Einzelheiten nachgeprüft.

In erster Linie haben wir uns mit den Dimethyllderivaten beschäftigt, da ihre Darstellung etwas leichter und nicht ganz so kostspielig wie die der höheren Homologen ist.

Die bereits beschriebene 1,4-Dimethyl-cyclohexadien-1,3-carbonsäure-3 oder $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*p*-xylylsäure,  CH_3 CO_2H ,

war früher in etwas umständlicher Weise über ihren Methylester gereinigt worden, da die rohe Säure stets Chlor enthielt und sich anscheinend nicht unzersetzt im Vakuum destillieren ließ, sondern dabei Kohlendioxid abspaltete. Es hat sich nun herausgestellt, daß diese Zersetzung nicht eintritt, wenn die Verbindung ganz frei von Mineralsäure ist. Dadurch wird die Reindarstellung dieser Säure wesentlich abgekürzt und erleichtert, so daß man sie auch in größeren Mengen aus dem Keton rasch und bequem darstellen kann (vergl. experimentellen Teil).

¹⁾ Auwers und Hessenland, B. 41, 1816 [1908]; Auwers und von der Heyden, B. 42, 2404 [1909].

²⁾ Auwers, B. 42, 2424 [1909].

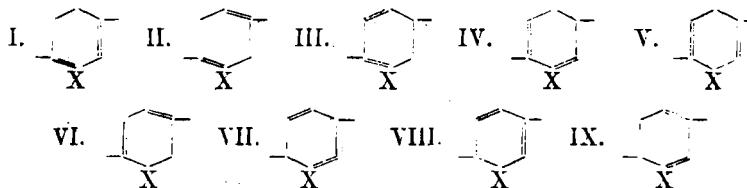
³⁾ B. 42, 4171 [1909]; vergl. dazu Auwers, ebenda S. 4427.

Der Schmelzpunkt wurde wie früher bei 41—42° gefunden. In ihrem spektrochemischen Verhalten gleicht die Säure ihrem bereits früher optisch untersuchten Methylester, d. h. sie besitzt normales Brechungs- und mäßig erhöhtes Zerstreuungsvermögen.

Die gegenseitige Lage der Substituenten in dem Molekül der Säure war früher daraus erschlossen worden, daß das Dibromid ihres Methylesters durch kochende Lauge in *p*-Xylylsäure verwandelt wird. Eine Wiederholung dieses Versuchs führte zu dem gleichen Ergebnis; außerdem wurde festgestellt, daß sich die freie Säure noch leichter in jene aromatische Verbindung überführen läßt. Denn wenn man beispielsweise in chloroformischer Lösung ein Molgewicht Brom an die hydroaromatische Säure anlagert, so erhält man ein festes Bromid, das selbst beim vorsichtigen Umkristallisieren aus indifferenten Mitteln mehr oder weniger rasch Bromwasserstoff abspaltet und dabei schließlich zu reiner *p*-Xylylsäure wird.

Versuche, in den Dibromiden der Säure oder ihres Methylesters das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu einer einfach ungesättigten Säure zu gelangen, scheiterten, indem entweder die ursprüngliche Säure zurückgebildet oder die aromatische Säure erhalten wurde oder unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlendioxyd das 1,4-Dimethyl-cyclohexadien-1,3 oder $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*p*-xylol entstand.

Während über die Stellung der Seitenketten im Molekül der Säure kein Zweifel mehr bestehen kann, fehlte es bisher noch an einem sicheren Beweis für die Lage der beiden Doppelbindungen. Theoretisch sind für eine Dihydro-*p*-xylolsäure folgende 9 Formeln¹⁾ denkbar:



Auf Grund des oben erwähnten spektrochemischen Verhaltens der Säure und ihrer Ester scheiden von diesen Formeln Nr. V, III und IX ohne weiteres aus. Denn eine Verbindung von der Struktur V, die in ihrem Molekül keine konjugierten Doppelbindungen enthält, müßte optisch vollkommen normal sein, während umgekehrt die Körper III und IX, in deren Formeln die beiden Doppelbindungen im

¹⁾ Die Methylgruppen sind durch Striche, das Carboxyl durch X ange-deutet.

Ring und die des Carbonyls der Carboxylgruppe zusammen eine »gehäufte« Konjugation bilden, nach allen Erfahrungen durch starke spektrochemische Exaltationen ausgezeichnet sein würden.

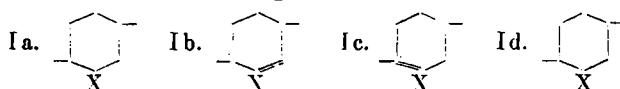
Durch Abspaltung von Kohlendioxyd entsteht, wie früher gezeigt, ein Dihydro-*p*-xylol, dessen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen so stark erhöht ist, daß seine beiden Doppelbindungen unbedingt konjugiert sein müssen. Daß eine Verschiebung der Doppelbindung bei der Umwandlung der Säure in den Kohlenwasserstoff stattfinden könne, ist nicht anzunehmen, denn unabhängig von der Art, in der man die Abspaltung des Kohlendioxyds bewirkt, erhält man immer das gleiche Produkt; im besondern auch dann, wenn bei dem Prozeß Säuren und andere Agenzien, die umlagernd wirken könnten, ausgeschlossen sind (vergl. unten). Befinden sich aber, was nach dem Gesagten zum mindesten als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden darf, die Doppelbindungen in der Säure und im Kohlenwasserstoff in gleicher Lage zu einander, so kann man weiter aus spektrochemischen Gründen die Formeln II, VII, VI und VIII streichen. Denn die beiden ersten müßten ein optisch normales Dihydro-xylol liefern; die Verbindungen VI und VIII aber müßten spektrochemisch dem Kohlenwasserstoff ähneln, also kräftige Exaltationen besitzen, da das Carboxyl in jenen Formeln eine Lage hat, nach der es das spektrochemische Verhalten des zugehörigen Kohlenwasserstoffs nicht wesentlich beeinflussen kann.

Es bleiben somit nur die Formeln I und IV übrig, die allein der Tatsache Rechnung tragen, daß bei der Säure schwache, beim Kohlenwasserstoff aber starke spektrochemische Exaltationen beobachtet werden.

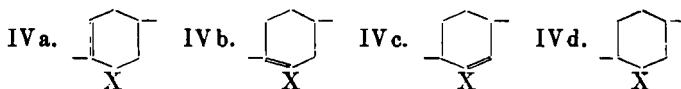
Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln mußte auf chemischem Wege erstrebt werden. Das gebräuchliche Mittel: oxydativer Abbau, führte bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis, denn je nach der Art des Oxydationsmittels und der sonstigen Versuchsbedingungen entstanden wechselnde Gemische saurer und neutraler Produkte, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte, denn dazu hätten größere Mengen der Säure verarbeitet werden müssen, als wir für diesen Zweck aufwenden konnten.

Wir haben daher schließlich den umgekehrten Weg eingeschlagen und versucht, durch Reduktion die Konstitution der Säure aufzuklären.

Aus einer Säure von der Formel I können durch Anlagerung von Wasserstoff die Verbindungen:



entstehen, während die isomere Verbindung IV die Säuren:



liefern kann. Von diesen Möglichkeiten fallen Ic und IVc fort, denn nach den Gesetzmäßigkeiten, die man hinsichtlich der Reduktion ungesättigter Systeme festgestellt hat, muß die in β, γ -Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Doppelbindung zuletzt hydriert werden. Ob der Prozeß zuerst zu den Verbindungen Ia bzw. IVa oder zu Ib bzw. IVb führen wird, läßt sich nicht sicher voraussagen, doch ist nach Analogien ersteres wahrscheinlicher¹⁾. Im ersten Fall würde sich das primäre Reduktionsprodukt mit Natrium und Alkohol nicht weiter reduzieren lassen; im zweiten wäre dies theoretisch denkbar, aber praktisch zweifelhaft, da *ortho*-ständige Substituenten die Reaktion hemmen oder ganz verhindern können.

Die angestellten Versuche ergaben, daß die Dihydro-*p*-xylylsäure gegen Natriumamalgam sowohl bei Zimmertemperatur wie in der Siedehitze beständig ist, dagegen durch Natrium und siedenden Amylalkohol glatt reduziert wird. Sie nimmt dabei zwei Atome Wasserstoff auf und geht in eine gut krystallisierte Säure vom Schmp. 71° über, die sich mit Natrium und Amylalkohol nicht weiter reduzieren läßt. Spricht schon dies zugunsten von Formel Ia oder IVa, so werden die isomeren Symbole Ib und IVb durch das spektrochemische Verhalten des Methylesters der neuen Säure sicher ausgeschlossen, denn diese Substanz ist optisch völlig normal, während Ester von Säuren, die nach Formel Ib oder IVb gebaut sind, zum mindesten im Zerstreuungsvermögen deutliche Exaltationen aufweisen müßten. Es wird somit bei der Hydrierung der gekreuzten Konjugation C:C.C:C zunächst das System HO.C:O in bekannter Weise reduziert.



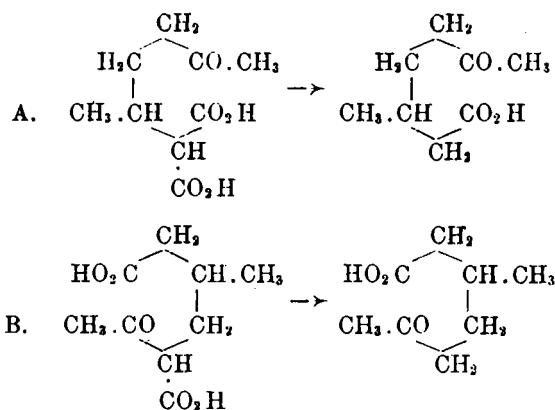
Um die Lage der Doppelbindung in der erhaltenen Tetrahydro-*p*-xylylsäure festzustellen, oxydierte man sie mit eiskaltem Kaliumpermanganat. Hierbei entstanden wiederum regelmäßig Gemische, und da die Versuche vorläufig nur mit kleinen Substanzmengen angestellt werden konnten, war eine völlige Aufarbeitung und Trennung der entstandenen Substanzen nicht möglich. Das Hauptprodukt bildete, nachdem das Säuregemisch zur Zerstörung etwa vorhandener Malon-

¹⁾ Vergl. Thiele, A. 306, 111 ff. [1899].

säuren im Vakuum destilliert worden war, eine ölige Säure, die ein gut krystallisiertes *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 194—195° lieferte. Aus den Analysen dieser Substanz berechnete sich für die zugrunde liegende Säure die Formel $C_8H_{14}O_3$; sie stellte demnach eine Keto-monocarbonsäure dar.

Dieses Ergebnis stimmt zu der Formel Ia für die Tetrahydro-säure, denn eine Verbindung von diesem Bau wird bei der Oxydation als normales Produkt zunächst eine Ketodicarbonsäure liefern, die bei höherer Temperatur in die β -Methyl- δ -acetyl-valeriansäure, $C_8H_{14}O_3$, übergehen wird (A).

Das gleiche Valeriansäurederivat könnte jedoch auch aus einer Säure von der Formel IVa entstehen, wenn die zunächst zu erwartende Ketodicarbonsäure nicht die Säure-, sondern die Ketonspaltung der β -Ketosäuren erleidet (B):

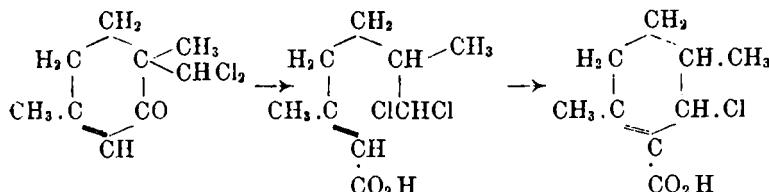


Ein sicherer Rückschluß auf die Konstitution der ungesättigten Säure läßt sich somit aus der Natur ihres Oxydationsproduktes nicht ziehen.

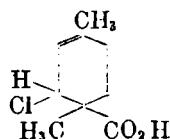
Nun kommt aber Formel IV für die Dihydro-Säure und damit auch IVa für die Tetrahydro-Säure aus anderen Gründen nicht in Betracht. Nur der wichtigste sei hervorgehoben, nämlich die Bildungsweise der zweifach ungesättigten Säure. Wenn, wie früher¹⁾ mitgeteilt wurde, aus dem 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-3-on-2 durch Kochen mit Lauge als erstes Produkt eine einfache ungesättigte und einfach chlorierte cyclische Monocarbonsäure entsteht, die

¹⁾ B. 41, 1816 [1908].

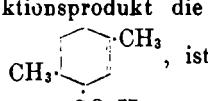
leicht Chlorwasserstoff abspaltet, so kann sich diese Reaktion ohne Zwang nur nach folgendem Schema abspielen:



Denn wenn bei der Aufspaltung des Ringes die Carboxylgruppe mit dem Kohlenstoffatom der *gem.*-Gruppe verbunden bliebe, so würde eine Substanz entstehen, die ohne atomistische Umlagerungen nicht



Salzsäure abspalten könnte, vermutlich also beständiger sein würde. Fände aber trotzdem eine Abspaltung von Salzsäure unter gleichzeitiger Verschiebung von Atomgruppen im Molekül statt, so müßte die Carboxylgruppe wandern, da ja ein Derivat des *p*-Xylols entsteht, und dann führt keine der denkbaren Umformungen, die hier nicht im einzelnen besprochen werden sollen, zu einer Dihydro-*p*-xylylsäure der Formel IV, sondern wiederum erscheint eine Säure von der Formel I als das wahrscheinlichste Reaktionsprodukt.

Wenn auch die neue Untersuchung noch keinen völlig einwandfreien Beweis für die Richtigkeit der von Anfang an für die Dihydro-xylylsäure aufgestellten Formel I erbracht hat, so hat sie doch auch keine Tatsache, die gegen sie spräche, zutage gefördert, vielmehr stimmen die neuen Beobachtungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung und ihrer Umwandlungsprodukte gut mit jener Formel überein, während gegen alle anderen Formeln Bedenken bestehen. Mit dem gleichen Grad von Sicherheit ergibt sich dann, daß ihr Reduktionsprodukt die 1,4-Dimethylcyclohexen-3-carbonsäure-2, 

Daß der aus der Dihydro-*p*-xylylsäure entstehende Kohlenwasserstoff auch der *para*-Reihe angehört, also ein *p*-Dihydro-xylool ist, unterliegt kaum einem Zweifel und wurde durch die Überführung der Verbindung in Trinitro-*p*-xylool noch besonders bewiesen. Da jedoch bei dieser Reaktion Atomverschiebungen nicht ausgeschlossen

sind, haben wir zum weiteren Beweis seiner Konstitution den hydroaromatischen Kohlenwasserstoff in das *p*-Xylol selbst umgewandelt, indem wir erst Brom an ihn anlagerten und dann das entstandene Bromid mit Diäthylanilin behandelten. Das *p*-Xylol wurde durch seine physikalischen Eigenschaften und Überführung in das Trinitro-derivat identifiziert.

Um zu prüfen, wieweit jenes Dihydroxylol als einheitlich anzusehen ist, stellte man Präparate der Verbindung unter möglichst verschiedenen Bedingungen dar und verglich ihre physikalischen Konstanten mit einander. Zur Untersuchung kamen Proben, die unmittelbar bei der Aufspaltung des chlorhaltigen Ketons mit Alkali oder aus dem Dibromid des Säureesters bei der Behandlung mit Natrium und feuchtem Äther entstanden, also mit Säure gar nicht in Berührung gekommen waren; ferner solche, die durch Erhitzen der Dihydroxylylsäure entweder mit Schwefelsäure oder mit wäßriger Oxalsäure bereitet worden waren, endlich solche, zu deren Darstellung aus der reinen Säure durch Erhitzen Kohlendioxyd abgespalten worden war. Alle diese Präparate besaßen annähernd gleiche Konstanten: alle siedeten bei etwa 136°; die Dichte schwankte nur zwischen 0.833 und 0.834 bei 20°, und der Brechungsindex für Natriumlicht bei 20° nur zwischen 1.478 und 1.480. Die Werte für $E \Sigma_D$ bewegten sich zwischen + 0.88 und + 0.80, und für $E \Sigma_7 - \Sigma_c$ zwischen + 37 % und + 44 %. Das sind Abweichungen, wie sie auch bei beständigeren Körpern nicht selten gefunden werden und bei so leicht veränderlichen, zur Oxydation und Polymerisation neigenden Körpern beinahe selbstverständlich erscheinen. Jedenfalls deutet nichts darauf hin, daß die einzelnen Präparate ihrer chemischen Natur nach irgendwie wesentlich von einander verschieden waren.

Der Kohlenwasserstoff ist früher mit Kaliumpermanganat oxydiert worden, wobei Acetonyl-aceton entstand, jedoch nur in geringer Menge. Da die schlechte Ausbeute ihren Grund in der Empfindlichkeit dieses Diketons gegen Permanganat haben konnte, wurden die Oxydationsversuche mit Ozon wiederholt. In allen Fällen wurde Acetonyl-aceton erhalten, und zwar in wesentlich größerer Menge als bei den früheren Versuchen. Allerdings wechselten die Ausbeuten stark, denn mancbmal konnte das Diketon nur mit Hilfe von *p*-Nitrophenylhydrazin aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden werden, während bei einem anderen Versuche aus 7.5 g Kohlenwasserstoff schon durch fraktionierte Destillation mehrere Kubikzentimeter Acetonylacetone vom richtigen Siedepunkt isoliert wurden. Da solche Unterschiede auch dann auftraten, wenn die zur Oxydation verwendeten Proben des Kohlenwasserstoffs in gleicher Weise dargestellt worden

waren, so sind sie nicht auf eine verschiedene Beschaffenheit der Präparate zurückzuführen, sondern müssen durch Zufälligkeiten im Oxydationsverlauf bedingt sein, der durch die Dauer der Reaktion, Konzentration des Ozons, Temperatur usw. beeinflußt werden kann. Systematische Versuche hierüber sind wegen der Kostspieligkeit des Materials bisher nicht angestellt worden.

Die Tatsache, daß bei richtig geleiteter Oxydation Acetonylacetone als einziges faßbares Spaltungsprodukt des Dihydroxylols in reichlicher Menge auftritt, bestätigt aufs neue, daß die Substanz als 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-1.3 anzusehen ist, wenn auch natürlich Beimengungen isomerer Verbindungen dadurch nicht ausgeschlossen werden.

Mit dem nächsten Homologen der Dihydro-*p*-xylylsäure, der 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-1.3-carbonsäure-3, haben wir uns nur flüchtig beschäftigt, da diese Verbindung nicht in festem Zustand gewonnen werden konnte, und daher die Reinheit der erhaltenen Präparate zweifelhaft blieb. Daß die Säure weniger leicht Kohlendioxyd abspaltet als ihr niedrigeres Homologe, wurde schon früher erwähnt. Die optische Untersuchung eines Präparates, das noch eine Spur Chlor enthielt, ergab, daß die Säure eine schwache Exaltation des Brechungs- und eine etwas stärkere des Zerstreuungsvermögens besitzt.

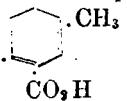
Die optischen Konstanten des zugehörigen Kohlenwasserstoffs, des 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadiens-1.3, wurden erneut an einem Präparat bestimmt, das neben der Säure unmittelbar bei der Aufspaltung des chlorhaltigen hydroaromatischen Ketons gewonnen worden war. Die Zahlen sind bereits an anderer Stelle¹⁾ mitgeteilt worden; die daraus berechneten Werte $E\Sigma_D = +0.76$ und $E\Sigma_7 - \Sigma_a = +43\%$ stimmen gut sowohl zu den früheren Beobachtungen, wie zu dem spektrochemischen Verhalten des analog gebauten $\Delta^{1.3}$ -Dihydro-*p*-xylols.

Während bei der Darstellung der Dihydro-*p*-xylylsäure bereits das Rohprodukt zum größten Teil bei konstanter Temperatur destilliert, ist dies bei den homologen Verbindungen nicht der Fall. Die rohe Methyl-isopropyl-cyclohexadien-carbonsäure geht bei der Destillation im Vakuum innerhalb von etwa 20 Graden über und enthält chlorhaltige Beimengungen. Aus den oberhalb 160° unter 12 mm Druck siedenden Anteilen läßt sich eine gut krystallisierte Säure gewinnen, und zwar um so mehr, je höher die betreffende Fraktion siedet. Die zwischen 150° und 170° siedenden Anteile bleiben da-

¹⁾ Roth und Auwers, A. 407, 157 [1915].

gegen hartnäckig ölig. Ob dies nur eine Folge von Verunreinigungen ist, oder ob diese Fraktion im wesentlichen aus einer isomeren Säure besteht, hat sich noch nicht feststellen lassen. Die feste Säure schmilzt bei 83° — 84° und ist verhältnismäßig beständig, denn sie spaltet bei hoher Temperatur nur sehr langsam Kohlendioxyd ab und geht aus mineralsauren Flüssigkeiten mit Wasserdämpfen zum größten Teil unverändert über. Wegen des hohen Schmelzpunktes mußten wir auf die optische Untersuchung der freien Säure verzichten, und haben statt ihrer die Konstanten ihres Äthylesters, der flüssig ist, bestimmt. Dabei ergab sich, daß diese Substanz im Gegensatz zu dem Ester der Dihydro-*p*-xylylsäure recht beträchtliche Exaltationen aufweist, denn es wurde $E\Sigma_D = +0.92$ und $E\Sigma_7 - \Sigma_\alpha = +45\%$ gefunden.

Diese auffallende Tatsache könnte auf eine verschiedene Struktur der Ester schließen lassen; sie könnte aber auch auf einem verschiedenen optischen Einfluß des Methyls und Isopropyls in derartigen Verbindungen beruhen. Da wegen der sehr kostspieligen Beschaffung des Materials die chemische Untersuchung der festen Säure und der ölichen Produkte noch nicht in Angriff genommen werden konnte, und andererseits das spektrochemische Verhalten ungesättigter Säuren und Ester noch nicht genügend geklärt ist, muß die Frage nach der Struktur jener Methyl-isopropyl-cyclohexadien-carbonsäure noch offen gelassen werden, wenn wir auch zu der Ansicht neigen, daß sie ein echtes Homologes der oben besprochenen Dihydro-*p*-xylylsäure ist,

also die Formel: C_9H_7 . besitzt.

Die Säure spaltet noch schwerer Kohlendioxyd ab als die äthylierte Verbindung, und man muß sie daher lange Zeit auf hohe Temperatur erhitzen oder einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure kochen, wenn man nennenswerte Mengen Kohlenwasserstoff aus ihr gewinnen will. Für die Gewinnung reiner Präparate von Methyl-isopropyl-cyclohexadien ist dies sehr hinderlich, da diese empfindliche Substanz sich während des Prozesses bereits verändert kann. Wir haben daher von der Darstellung neuer Präparate aus fertiger Säure abgesehen und nur das Produkt nochmals untersucht, das neben der Säure sofort bei der Spaltung des chlorhaltigen Ketons entsteht.

Aus 200 g Keton wurden 15 g Kohlenwasserstoff erhalten. Bei der Rektifikation über Natrium ging die gesamte Menge ohne Vor- oder Nachlauf bei 65.4 — 66.0° unter 13.5 mm Druck über. Ebenso konstant siedeten übrigens auch die Präparate der Dimethyl- und

der Methyl-äthyl-Verbindung. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck lag bei 175°.

Die optische Untersuchung des Produktes bestätigte die früheren Beobachtungen. Auch nach den neuen Bestimmungen erscheinen die drei Cyclohexadiene als spektrochemisch völlig gleichartige Körper, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Dimethyl-cyclohexadien . . .	+ 0.73	+ 0.78	+ 39%	+ 44%
Methyl-äthyl-cyclohexadien . .	+ 0.72	+ 0.76	+ 37%	+ 43%
Methyl-isopropyl-cyclohexadien	+ 0.68	+ 0.74	+ 37%	+ 40%

Schon hieraus läßt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit folgern, daß die drei Substanzen auch gleichartig gebaut sind, das Isopropyl-derivat also identisch ist mit dem von Wallach als Hauptbestandteil des gewöhnlichen Terpinens erkannten *1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3*, oder α -Terpinen.

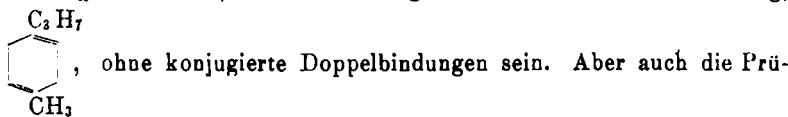
Dieser Schluß ist bereits früher gezogen und durch die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in das charakteristische Nitrosit vom Schmp. 155°, sowie durch die Oxydation zur α, α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipinsäure erhärtet worden.

Wir haben nunmehr den Körper auch mit Ozon oxydiert. Wie in der Regel bei derartigen Versuchen mit mehrfach ungesättigten Substanzen, entstand ein Gemisch verschiedener Produkte, die teils sauer, teils indifferent waren. Bei der Verarbeitung wurde daraus ein Öl gewonnen, das unter 25 mm Druck bei 106--110° überging und als α, α -Dimethyl-acetonyl-aceton, $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$, $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$, erkannt wurde, dem eine geringe Menge einer fremden Substanz beigemengt war. Zu einer vollkommenen Reinigung des Präparates durch fraktionierte Destillation reichte seine Menge nicht aus, doch wurde die Identität des Ketons durch Überführung in das bekannte Semicarbazonderivat vom Schmp. 200° sichergestellt. Die Natur der neben dem Diketon gebildeten Produkte konnte nicht ermittelt werden.

Die Oxydation zu Dimethyl-acetonyl-aceton ist ein neuer Beweis dafür, daß der Kohlenwasserstoff identisch mit dem α -Terpinen ist oder zum mindesten diese Substanz als wesentlichen Bestandteil enthält. Allerdings war die Ausbeute an dem Diketon nach den verschiedenen, mit unvermeidlichen Verlusten verbundenen Reinigungsoperationen nur mäßig, denn aus 5 g Kohlenwasserstoff wurde etwa 1 ccm des Ketons erhalten. Aber die Oxydation auch sicher einheitlicher, mehrfach ungesättigter Produkte durch Ozon verläuft meist nicht glatt, besonders wenn man nicht durch eine Reihe von Einzel-

versuchen die besten Versuchsbedingungen genau ermitteln kann, was in diesem Fall die Kostbarkeit des Materials verbot. Aus der bei diesem einen Versuch gewonnenen Menge Dimethyl-acetonyl-aceton läßt sich also kein Rückschluß auf die Einheitlichkeit oder Nicht-einheitlichkeit des Ausgangsmaterials ziehen, zumal beim Dihydro-*p*-xylol festgestellt wurde, daß die Ausbeuten an dem normalerweise zu erwartenden Oxydationsprodukt auch bei gleicher Beschaffenheit des angewandten Kohlenwasserstoffs sehr schwanken. Für die Reinheit unseres Terpinen-Präparates darf vor allem die ungewöhnliche Konstanz seines Siedepunktes angeführt werden, denn wenn eine Menge von 15 g innerhalb einiger Zehntelgrade übergeht, so kann entweder nur wenig fremde Substanz beigemengt sein, oder diese müßte, wenn sie in größerem Betrag vorhanden wäre, genau oder fast genau den gleichen Siedepunkt besitzen.

Wie schon früher bemerkt, verhält sich das nach Semmler aus Carvenon dargestellte Carvenen, das gleichfalls im wesentlichen aus α -Terpinen besteht, anders, denn auch alle von uns neuerdings untersuchten Präparate¹⁾ ließen sich durch wiederholte Destillation in eine Reihe von Fraktionen zerlegen, bei denen mit dem Siedepunkt auch Dichte und Brechungsvermögen stiegen. Da Semmler seine Arbeiten über diesen Körper noch nicht abgeschlossen hat, haben wir von einer chemischen Untersuchung dieser Präparate abgesehen, und wollen auch nicht die schwierige Frage, auf welchem Wege das 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-1.3 am reinsten zu gewinnen ist, erneut erörtern, bevor nicht weiteres experimentelles Material beigebracht ist. Von besonderer Wichtigkeit würde, wie schon Semmler hervorgehoben hat, die Darstellung der isomeren $\Delta^{1,4}$ -Verbindung,

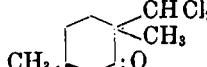


¹⁾ Das eine dieser Präparate wurde uns von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt, wofür wir ihr wärmsten Dank sagen.

²⁾ B. 40, 2968 [1907].

banden gewesen sein, da die Bildung aromatischer Substanzen aus hydroaromatischen bei der Behandlung mit Ozon nicht zu erwarten ist.

Experimentelles¹⁾.

Bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Dichlor-pulenenons, 

untersucht, der im Kolben blieb, wenn man das Keton durch Destillation im Vakuum reinigte. Aus der zähen Masse konnte durch Verreiben mit Äther in reichlicher Menge ein fester Körper isoliert werden, der aus Benzol in glasglänzenden, spröden Nadeln vom Schmp. 190° krystallisierte. Der Körper besaß den gleichen Chlorgehalt wie das genannte Keton, stellte somit vermutlich ein Polymerisationsprodukt dieser Verbindung dar.

0.1130 g Sbst.: 0.1702 g AgCl.

$C_{16}H_{16}O_2Cl_4$. Ber. Cl 37.2. Gef. Cl 37.3.

1.4-Dimethyl-cyclohexadien-1,3-carbonsäure-3.

Zur Darstellung dieser Säure aus dem gechlorten Pulenenon kann man erheblich weniger alkoholische Lauge nehmen als früher angegeben wurde. Man lässt beispielsweise 50 g Keton, die im gleichen Volumen absoluten Alkohol gelöst sind, langsam zu einer siedenden Lösung von 60 g Ätzkali in 300 g absoluten Alkohol fließen und kocht, bis die Abscheidung von Chlorkalium vollendet ist. Nachdem darauf der Alkohol und die kleine Menge Kohlenwasserstoff, die sich regelmäßig bildet, abgetrieben sind, lässt man die Lösung erkalten, gibt Eis hinein, fügt vorsichtig 5-prozentige eiskalte Schwefelsäure bis zur mineralsauren Reaktion hinzu und nimmt die ölig abgeschiedene organische Säure in Äther auf. Den Auszug schüttelt man mit Wasser durch, bis mit Chlorbarium keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist, trocknet über Chlorcalcium, destilliert den Äther ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. Nach einem geringen Vorlauf, der etwas Kohlenwasserstoff enthält, pflegt bei weitem der größte Teil zwischen 1—2 Graden überzugehen; dann folgt ein chlorhaltiger Nachlauf, aus dem sich durch erneute Destillation noch etwas reine Säure gewinnen lässt. Beim Impfen erstarrt die

¹⁾ Einige der im Folgenden beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit von dem leider zu früh verstorbenen Dr. K. Müller ausgeführt worden.

Hauptfraktion sofort; ohne Impfen bleibt sie bei Zimmertemperatur mitunter lange Zeit flüssig, erstarrt jedoch schließlich auch.

Die reine Säure siedet unter 14 mm Druck ohne Zersetzung bei 139—140°.

$d_4^{18.5} = 1.0446$. — $d_4^{20} = 1.043$. — $n_a = 1.49024$, $n_D = 1.49384$, $n_3 = 1.50331$, $n_\gamma = 1.51158$ bei 18.5°. — $n_D^{20} = 1.4927$.

	M_a	M_D	$M_3 - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{12}O' O''$ 1/2 . . .	41.91	42.16	0.84	1.35
Gef.	42.11	42.38	0.96	1.55
EM	+ 0.20	+ 0.22	+ 0.12	+ 0.20
ES	+ 0.13	+ 0.14	+ 14%	+ 15%

Die optischen Konstanten eines neuen Präparates des Methylesters der Säure sind bereits bei anderer Gelegenheit mitgeteilt worden¹⁾.

Von der Beschreibung der zahlreichen Versuche, die mit den Bromanklagerungsprodukten der Säure und ihres Esters angestellt wurden, sehen wir ab, da sie entweder ebenso wie die früheren Versuche verliefen, oder keine bemerkenswerten Ergebnisse lieferten. Das Gleiche gilt von den Oxydationsversuchen.

1.4-Dimethyl-cyclohexen-3-carbonsäure-3.

Dihydro-*p*-xylylsäure löst man in etwa der 30-fachen Menge Amylalkohol, erhitzt zum Sieden und trägt allmählich die 2—3-fache Menge Natrium ein. Sobald sich Natriumamylat auszuscheiden beginnt, muß man den Kolben kräftig schütteln, um ein Anbacken der Masse zu verhindern. Zum Schluß beseitigt man das ungelöste Natrium durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und treibt dann den Alkohol mit Wasserdampf ab. Darauf wird die alkalische Lösung mit 10 proz. Schwefelsäure stark angesäuert und nunmehr das Reduktionsprodukt gleichfalls mit Wasserdampf übergetrieben. Dadurch wird gleichzeitig etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial in Dihydro-*p*-xylol verwandelt. Man entzieht dem Destillat die Säure durch Äther, trocknet sie über Chlorcalcium und destilliert sie nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum. Zunächst geht in der Regel etwas Koblenwasserstoff über, dann folgt eine konstant siedende Fraktion, die aus annähernd reiner Säure besteht und in der Vorlage sofort zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt; Nachlauf und Kolbenrückstand sind unbedeutend.

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 90 [1911].

Die rohe Säure riecht unangenehm nach Schweiß, wahrscheinlich weil sie geringe Mengen höher hydrierter Produkte enthält. Durch Waschen mit wenig eiskaltem Petroläther und zweimaliges Umkristallisieren aus demselben Mittel erhält man die Säure vollkommen farb- und geruchlos.

In der Regel scheidet sich die Verbindung in kurzen, derben, stark glänzenden Prismen aus, doch bildet sie bei langsamem Verdunsten ihrer Lösungen mitunter große Rhomboeder oder auch lange, zugespitzte Säulen. Sie schmilzt konstant bei 71° und ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln sehr leicht löslich. Sie siedet ungefähr bei derselben Temperatur wie die zweifach ungesättigte Säure, nämlich zwischen 136° und 138° bei $14-15$ mm Druck. Auch unter gewöhnlichem Druck lässt sie sich unzersetzt destillieren; der Siedepunkt wurde an einer kleinen Probe bei etwa 244° beobachtet.

0.3598 g Sbst.: 0.9224 g CO_2 , 0.2941 g H_2O . — 0.3390 g Sbst.: 0.8706 g CO_2 , 0.2851 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 70.1, H 9.2.
Gef. • 69.9, 70.0, » 9.1, 9.4.

Methylester. Der Ester, ein farbloses Öl von angenehmem fruchtartigem Geruch, wurde aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl dargestellt und im Vakuum rektifiziert. Ein Präparat (I.) siedete unter 12 mm Druck bei $77.5-79.5^\circ$, ein anderes (II.) unter 15 mm Druck bei $84-86^\circ$. Die Substanz siedet also etwas niedriger als der entsprechende zweifach ungesättigte Ester, für den $\text{Sdp.}_{14} = 89^\circ$ gefunden wurde. Unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei 200° .

0.3252 g Sbst.: 0.8481 g CO_2 , 0.2884 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.4, H 9.6.
Gef. » 71.1, » 9.9.

I. $d_4^{19.0} = 0.9708$; daraus $d_4^{19.1} = 0.9707$. — $d_4^{20} = 0.970$. — $n_\alpha = 1.45656$, $n_D = 1.45922$, $n_\beta = 1.46585$, $n_\gamma = 1.47142$ bei 19° . — $n_D^{20} = 1.4588$.

II. $d_4^{19.15} = 0.9685$. — $d_4^{20} = 0.968$. — $n_\alpha = 1.45545$, $n_D = 1.45803$, $n_\beta = 1.46476$, $n_\gamma = 1.47045$ bei 19.15° . — $n_D^{20} = 1.4577$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}''\text{O}^\alpha$	47.12	47.37	0.82	1.32
Gef. { I.	47.12	47.36	0.83	1.32
{ II.	47.13	47.36	0.83	1.34
EM (Mittel)	+ 0.01	- 0.01	+ 0.01	+ 0.01
E 2	+ 0.01	- 0.01	+ 1 %	+ 1 %

Oxydation der Säure. 7.5 g wurden in eiskalter Sodalösung allmählich mit rund 1000 ccm 2-prozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die ätherischen Auszüge aus der vom Braunstein abfiltrierten und angesäuerten Flüssigkeit hinterließen eine ölige Säure, die man im Vakuum destillierte, um etwa vorhandenes Malonsäurederivat in Monocarbonsäure zu verwandeln. Das Destillat wurde zunächst mit Wasser gekocht, da möglicherweise bei der Destillation ein Anhydrid entstanden sein konnte, und dann im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Da der ölige Rückstand auch bei tagelangem Stehen im Eisschrank keine Neigung zur Krystallisation zeigte, nahm man ihn in Wasser auf und fügte salzaures *p*-Nitrophenylhydrazin hinzu. Es entstand rasch ein orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 194—195° schmolz. Nach den Analysen stellte er das *p*-Nitrophenylhydrazon einer Ketocarbonsäure von der Formel $C_8H_{14}O_3$ dar.

0.1623 g Sbst.: 0.3384 g CO_2 , 0.0380 g H_2O . — 0.1062 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{14}H_{19}O_4N_3$. Ber. C 57.3, H 6.5, N 14.4.
Gef. » 56.9, » 6.8, » 14.6.

1.4-Dimethyl-cyclohexadien-1.3.

Die meisten Bildungsweisen des Kohlenwasserstoffs sind bereits früher beschrieben worden. Nachgetragen seien nur die folgenden beiden Versuche:

1. 6 g Dihydro-*p*-xylylsäure erhitzte man in einem Siedekölbchen auf 120—125° und leitete einen Strom von Wasserstoff durch den Apparat. Im Laufe von etwa 1½ Stdn. ging der gebildete Kohlenwasserstoff über, wobei die Temperatur der Dämpfe 95° betrug. Das Destillat ließ man einige Zeit über frisch geglühter Pottasche stehen und rektifizierte es dann im Wasserstoffstrom. Alles ging bei 135—136° über.

2. Dihydro-*p*-xylylsäure-methylester wurde in Chloroform mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt und die Lösung eingedunstet. Den Rückstand trug man in Äther, der mit Wasser gesättigt war, ein und preßte Natriumdraht hinein. Nach 14-stündigem Stehen wurde von den Natriumresten abfiltriert, der Äther vorsichtig verdampft und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Es war nur Dihydro-xylo entstanden.

Von den neuen Beobachtungsreihen seien als Beispiele die folgenden beiden mitgeteilt. Für die erste war das Präparat durch Er-

hitzen der trocknen Dihydro-*p*-xylylsäure dargestellt worden; für die zweite durch Erhitzen der Säure mit ganz schwacher Schwefelsäure.

I. $d_4^{15.5} = 0.8366$; daraus $d_4^{15.7} = 0.8364$. — $d_4^{20} = 0.833$. — $n_a = 1.47793$, $n_D = 1.48234$, $n_\beta = 1.49385$, $n_\gamma = 1.50445$ bei 15.7° . — $n_D^{20} = 1.4804$.
 II. $d_4^{19.8} = 0.8388$; daraus $d_4^{16.1} = 0.8370$. — $d_4^{20} = 0.834$. — $n_a = 1.47787$, $n_D = 1.48219$, $n_\beta = 1.49380$, $n_\gamma = 1.50459$ bei 16.1° . — $n_D^{20} = 1.4804$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_{12}\frac{1}{2}$	35.78	36.01	0.75	1.20
Gef. {	I.	36.58	36.87	1.04
		36.55	36.83	1.04
EM (Mittel)	+ 0.79	+ 0.84	+ 0.29	+ 0.53
E Z (→)	+ 0.73	+ 0.78	+ 39%	+ 44%

Überführung in p-Xylool. Zu einer Lösung von Dihydroxylol in trocknem Schwefelkohlenstoff ließ man eine ebensolche Lösung von Brom, das zuvor durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet war, unter Eiskühlung tropfen. Es wurde nicht ganz die für ein Molgewicht Brom auf ein Molgewicht Koblenwasserstoff berechnete Menge Brom aufgenommen. Darauf destillierte man den Schwefelkohlenstoff im Koblenzsäurestrom ab, nahm den Rückstand in der 10-fachen Menge Diäthylanilin auf und hielt die Lösung ungefähr 2 Stunden im gelinden Sieden. Dann goß man in verdünnte Schwefelsäure, isolierte den Koblenwasserstoff, trieb ihn im Vakuum über und schüttelte darauf das Destillat mit eiskalter 1-proz. Permanaganatlösung, bis die Reste hydroaromatischer Substanz, die noch beigemengt waren, zerstört waren. Der unangegriffene Koblenwasserstoff wurde darauf mit Wasserdampf übergetrieben, in ätherischer Lösung gewaschen und getrocknet und schließlich rektifiziert.

Nach seinen physikalischen Konstanten konnte das erhaltene Produkt *m*- oder *p*-Xylool sein. Die Überführung in das charakteristische Trinitroderivat vom Schmp. 137—138° bewies, daß das *para*-Derivat vorlag.

Oxydation zu Acetonyl-aceton. 7.5 g Dihydro-*p*-xylool wurden in eisessigsaurer Lösung 4 Stunden mit Ozon behandelt. Nachdem die Ozonide durch Erhitzen zerstört worden waren, wurde der Eisessig abdestilliert und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Nach einem Vorlauf ging die Hauptmenge unter 11 mm Druck konstant bei 77° über. Mit *p*-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat gab dieses Produkt einen reichlichen orangefarbenen Niederschlag, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Petroläther bei 212—213° und gemischt mit einer aus reinem Acetonylacetone dargestellten Probe bei

212° schmolz. Jenes Oxydationsprodukt war demnach in der Hauptsache Acetonyl-aceton.

1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-1,3-carbonsäure-3.

Zur Darstellung dieser Verbindung kochte man 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-3-on-2 in der früher beschriebenen Weise mit alkoholischer Kalilauge, trieb den Alkohol ab, säuerte mit Schwefelsäure genügend an und destillierte die organische Säure darauf mit Wasserdampf über. Die in gebräuchlicher Weise isolierte und getrocknete Verbindung wurde alsdann mehrfach im Vakuum rektifiziert, konnte jedoch weder auf diese noch auf andere Weise von einer, allerdings nur sehr geringen, chlorhaltigen Beimengung befreit werden.

Das schließlich erhaltene Produkt besaß folgende Eigenschaften:

$Sdp_{13} = 152.5 - 153.0$. — $d_4^{14.9} = 1.0283$; daraus $d_4^{14.8} = 1.0284$. — $d_4^{20} = 1.024$. — $n_a = 1.49496$, $n_D = 1.49887$, $n_\beta = 1.50831$, $n_\gamma = 1.51684$ bei 14.8°. — $n_D^{20} = 1.4963$.

	M_c	M_{11}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O'_{10}H_2$	46.51	46.78	0.91	1.46
Gef.	47.10	47.41	1.07	1.75
EM	+ 0.59	+ 0.63	+ 0.16	+ 0.29
EΣ	+ 0.36	+ 0.38	+ 18%	+ 20%

1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-1,3-carbonsäure-3 (?).

Das Rohprodukt der Säure, das man analog der Darstellung der niedrigeren Homologen gewann, wurde mehrfach im Vakuum rektifiziert. Die zuerst übergehenden Fraktionen bestanden zum großen Teil aus Kohlenwasserstoff, die mittleren blieben ölig, die höchst siedenden Anteile erstarrten zum Teil oder gänzlich. Aus den mittleren Fraktionen konnten durch starkes Abkühlen weitere Mengen der festen Säure gewonnen werden, doch war die Gesamtausbeute infolge der verlustreichen Trennungs- und Reinigungsoperationen nur mäßig. Alle festen Anteile wurden schließlich mit wenig eiskaltem, niedrig siedendem Petroläther gewaschen und zur völligen Reinigung aus diesem Mittel umkristallisiert.

Die Säure bildet schöne, derbe Krystalle, die bei 83—84° schmelzen. Ihr Siedepunkt liegt unter 12 mm Druck etwa bei 170°. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln ist sie sehr leicht löslich.

0.1894 g Sbst.: 0.5116 g CO_2 , 0.1496 g H_2O . — 0.2545 g Sbst.: 0.6842 g CO_2 , 0.2128 g H_2O . — 0.3116 g Sbst.: 0.8326 g CO_2 , 0.2552 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.3, H 8.9.

Gef. » 73.7, 73.3, 72.9, » 8.8, 9.4, 9.2.

Von Natriumamalgam wird die Säure auch in der Siedebitze nicht verändert. Ihr Natriumsalz bildet perlmutterglänzende Blättchen; das Silbersalz ist weiß und ziemlich haltbar.

Athylester. Wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt. Farbloses, angenehm riechendes Öl, das unter 11 mm Druck bei 128° siedet.

0.3210 g Sbst.: 0.8787 g CO₂, 0.2853 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₂. Ber. C 74.9, H 9.7.

Gef. > 74.9, > 9.9.

d₄^{17.0} = 0.9772; daraus d₄^{16.9} = 0.9773. — d₄²⁰ = 0.975. — n_a = 1.49592,

n_D = 1.50010, n_β = 1.51100, n_γ = 1.52074 bei 16.9°. — n_D²⁰ = 1.4987.

	M _α	M _D	M _β — M _α	M _γ — M _α
Ber. für C ₁₃ H ₂₀ O ₂ 1/2	60.42	60.75	1.12	1.81
Gef.	62.22	62.67	1.60	2.62
EM	+ 1.80	+ 1.92	+ 0.48	+ 0.81
EΣ	+ 0.86	+ 0.92	+ 43%	+ 45%

1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-1.3 = α-Terpinen.

200 g 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-1.3-on-2 wurden einige Stunden mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Dann leitete man Wasserdampf durch die Flüssigkeit, verdünnte das Destillat mit Wasser, sättigte mit Pottasche und nahm den Kohlenwasserstoff in Äther auf. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum über wenig Natrium destilliert.

Die Konstanten dieses Präparats sind bereits früher mitgeteilt worden^{1).}

Oxydation. 5 g Kohlenwasserstoff wurden in Eisessig 3 Stunden mit Ozon behandelt. Es war noch ungesättigte Substanz vorhanden, doch brach man den Versuch ab, um zu weit gehende Oxydation zu vermeiden. Nach Zersetzung der Ozonide wurde das Reaktionsgemisch erst einmal im Vakuum übergetrieben und dann mit Wasserdampf behandelt. Aus dem Destillat erhielt man ein Öl, das in ätherischer Lösung erst mit Soda geschüttelt und dann über Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der dann folgenden Destillation ging das Öl unter 25 mm Druck bei 106—110° über. Das entspricht der Siedepunktsangabe von Tiemann und Semmler²⁾ für Dimethyl-acetyl-aceton: Sdp.₂₅ = 102—106°, jedoch war die Dichte unseres Präparats ein wenig zu niedrig und sein Brechungsindex etwas zu hoch.

¹⁾ Roth und Auwers, A. 407, 157 [1915]. ²⁾ B. 30, 433 [1897].

Das Produkt wurde daher in der üblichen Weise mit Semicarbazid behandelt und lieferte dabei eine Verbindung, die aus Alkohol als lockeres, schneeweisßes Pulver ausfiel und bei 200° schmolz. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Vergleichspräparat aus Dimethyl-acetonyl-aceton, das nach der Vorschrift von Harries¹⁾ aus Methylheptenon bereitet worden war. Auch ein Gemisch der beiden Proben schmolz bei der gleichen Temperatur. Nach Harries soll die Substanz, die ein Pyrrolderivat ist, bei 197—198° schmelzen; Wallach²⁾ gibt 201—202° an.

Das bei dieser Gelegenheit dargestellte reine Dimethyl-acetonyl-aceton wurde optisch untersucht.

$Sdp_{16} = 90-91^\circ$; Harries: $Sdp_{19} = 90-92^\circ$. — $d_4^{20} = 0.9336$. — $d_4^{20} = 0.936$; Tiemann und Semmler: 0.939, Wallach: 0.935. — $n_\alpha = 1.42942$, $n_D = 1.43168$, $n_\beta = 1.43758$, $n_\gamma = 1.44254$ bei 23.0°. — $n_D^{20} = 1.4330$; Tiemann und Semmler: 1.4321; Wallach: 1.4296.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O_2$ " . . .	38.98	39.17	0.63	1.01
Gef.	39.28	39.45	0.64	1.04
E M	+ 0.30	+ 0.28	+ 0.01	+ 0.03
E Σ	+ 0.21	+ 0.20	+ 2%	+ 3%

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde, bestätigte die Untersuchung einer Reihe von Terpinen-Präparaten, die aus Carvenon dargestellt worden waren, lediglich die früheren Beobachtungen. Wir verzichten daher auf die Wiedergabe der einzelnen Daten und bemerken nur im allgemeinen, daß die Dichte der einzelnen Präparate und ihrer Fraktionen zwischen 0.842 und 0.852 bei 20° schwankte und der Brechungsindex n_D für dieselbe Temperatur zwischen 1.483 und 1.492. Daraus berechneten sich für $E\Sigma_D$ Werte von + 0.68 bis + 0.82 und für $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ von + 38% bis + 43%.

Zum Vergleich mit dem α -Terpiuen wurde auch das isomere α -Phellandren nochmals optisch untersucht. Auch hier ergab sich nichts Neues. An drei Präparaten wurde gefunden: $d_4^{20} = 0.845-0.847$; $n_D^{20} = 1.477-1.479$; $E\Sigma_D = + 0.20$ bis + 0.24 und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = + 20\%$ bis + 21%.

Greifswald, Chemisches Institut.

¹⁾ B. 35, 1182 [1902].

²⁾ A. 362, 263 [1908].