

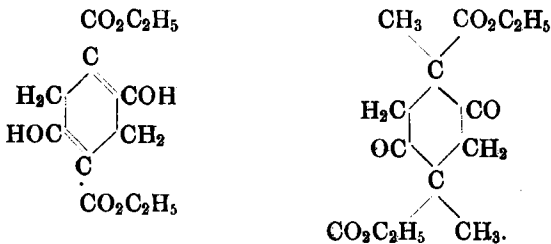
307. Adolf Baeyer: Synthese des Dihydro-*p*-Xylols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

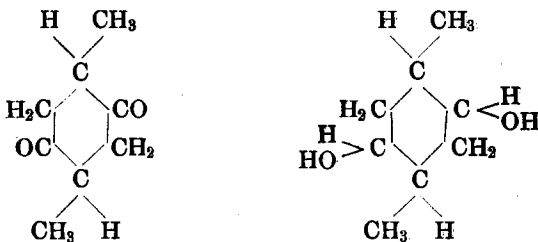
(Eingegangen am 1. Juli.)

In der Mittheilung »über die Synthese des Dihydrobenzols«¹⁾ habe ich Versuche angekündigt, welche den Zweck haben zwei Alkylgruppen in der Parastellung in das Diketo-hexamethylen einzuführen. Dieselben haben nun den gewünschten Erfolg gehabt.

Behandelt man die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers mit Jodmethyl, so erhält man ein in verdünnten Alkalien unlösliches Oel, welches bei 14 mm Druck bei circa 192° siedet. Das Destillat scheidet beim Erkalten farblose bei 72.5° schmelzende Krystalle ab, welche die Zusammensetzung eines Dimethyl-Succinylobernsteinsäureäthers besitzen. Da dieser Körper mit Phenylhydrazin sehr leicht ein farbloses bei 207° schmelzendes Hydrazon liefert, ist er als der Aether einer Dimethyl-diketo-hexamethylen-dicarbonensäure zu betrachten.



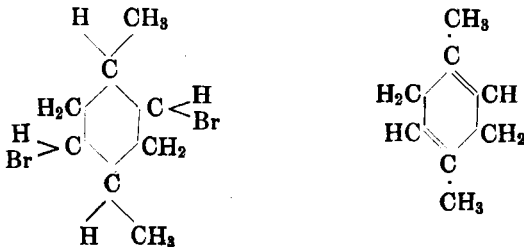
Nach Analogie mit dem Succinylobernsteinsäureäther liefert das methylirte Derivat beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure das sehr schön in langen Nadeln krystallisirende und bei 93° schmelzende Dimethyl-diketo-hexamethylen, welches durch Reduction in den syrupförmigen Dimethylchinin übergeführt werden kann:



Das letzterem entsprechende Dibromid liefert endlich beim Erwärmen mit Chinolin Dihydro-*p*-xylol. Ich glaube, aber ohne streng

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1840.

beweisen zu können, dass den beiden doppelten Bindungen in diesem Kohlenwasserstoff die Stellung Δ 1.4 zukommt. Die Entstehung des Dihydroxylols wäre demnach folgendermaassen zu erklären:



Dihydro-*p*-xylol siedet bei circa 133—134° (720 mm Druck) und riecht terpentin-, nicht lauchartig wie das Dihydrobenzol. Es ist sehr veränderlich. Permanganat wird sofort gebräunt, Bromwasserstoff giebt sofort ein krystallisirendes Additionsproduct, Brom in Chloroformlösung wird sofort entfärbt, aber unter ziemlich reichlicher Bromwasserstoffentwicklung. Das Product scheidet nach einiger Zeit Krystalle ab. Mit alkoholischer Schwefelsäure färbt es sich gelbroth, nicht blau wie das Dihydrobenzol. Ein krystallisirendes Nitrosit konnte nicht erhalten werden.

Die angeführten Eigenschaften gestatten noch nicht zu entscheiden, ob dieses Hydroxylol einem der bekannten Terpene entspricht. Jedenfalls verhält es sich aber wie ein Terpen, und es ist damit die Frage nach der Synthese der Terpene der Limonenreihe als gelöst zu betrachten.

Die Darstellung von Terpenen, die sich vom Cymol ableiten, kann durch Einführung von Methyl und Isopropyl in den Succinylobernsteinsäureäther erfolgen, da letztere Gruppe, wenn auch etwas schwieriger als das Methyl, in entsprechender Weise in den Aether eintritt.

Ferner bin ich mit Versuchen beschäftigt, Aethylenbromid und Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers einwirken zu lassen. Gelingt es hierdurch eine Brücke von einem oder zwei Kohlenstoffatomen zwischen zwei Parakohlenstoffatomen zu schlagen, so wird man zu Substanzen von ganz besonderem Interesse gelangen.

Schliesslich sei bemerkt, dass das Cantharen wahrscheinlich das entsprechende Derivat des Orthoxylols ist.

Hr. Dr. Rupe hat mir auch bei dieser Arbeit auf das Eifrigste geholfen.