

Hieraus berechnet sich demnach für das Linaloolen ein Vorhandensein von 2 doppelten Bindungen, sodass das Linaloolen wie das Linalool zu den olefinischen Verbindungen gehört.

Cyclo-Linaloolen.

Wenn das Linaloolen aber zu den olefinischen Kohlenwasserstoffen gehörte, so musste es sich auch nach den Erfahrungen, welche in der Citralreihe¹⁾ gemacht wurden, auch in ein Cyclo-Linaloolen verwandeln lassen, also in einen Kohlenwasserstoff, welcher ein theilweise reducirter Benzolabkömmling ist.

Linaloolen wurde mit concentrirter Schwefelsäure ca. 20 Min. auf dem Wasserbade unter zeitweisem Umschütteln erwärmt; nach der Destillation mit Wasserdampf wurde abgehoben und mit metallischem Natrium kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Sdp. 165 bis 167°.

Analyse: Gef. Procente: C 87.11, H 12.80.
Volumgewicht = 0.8112 bei 17° C; $n_D = 1.4602$.

Also Brechungsvermögen und specifisches Gewicht haben zugenommen; es berechnet sich hieraus ein Kohlenwasserstoff mit nur einer doppelten Bindung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

465. P. Jannasch und M. Weiler: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monobromesitylen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Bei der Darstellung einer grösseren Menge von Isodurol aus Bromesitylen, Jodmethyl und Natrium in Benzollösung²⁾ erhielten wir beim Fractioniren ein Oel von bedeutend höherem Siedepunkte als das Isodurol. Um einer Zersetzung desselben bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vorzubeugen, fractionirten wir es im Vacuum. Bei 13 mm Druck wurden verschiedene Fractionen von 100 bis 275° gewonnen. Die ersten bestanden grösstentheils aus Isodurol; die mittleren Destillate waren etwas dickflüssiger und von schwach gelblicher Farbe mit prachtvoll blauer Fluorescenz, die letzten zähflüssig, stärker gefärbt und von schön grüner Fluorescenz. Nun versuchten wir, die öligen niedriger siedenden Producte unter gewöhn-

¹⁾ vgl. Ber.

²⁾ Diese Berichte 8, 355. Ueber die von uns aus reinem Isodurol dargestellten Derivate werden wir demnächst ausführlich berichten.

lichem Druck zu fractioniren, was vollkommen gelang. Der Vorlauf bis 307° fluorescirte nicht, dagegen das später bis 342° Uebergende lebhaft blau. Hier musste die Destillation unterbrochen werden, da die jetzt folgenden Producte sich zu zersetzen begannen. Nach einigen Tagen hatten sich bei Temperaturen von $5-10^{\circ}$ aus den Siedepunkten $307-318$ und $318-321^{\circ}$ einige nadelförmige Krystalle ausgeschieden, deren Menge sich aber durch directes Abkühlen auf -15° , wobei die Destillate nur eine zähflüssige Beschaffenheit annahmen, nicht vermehrte. Als wir später die Fractionen einige Tage im evacuirten Exsiccator stehen liessen, krystallisirten allmählich grössere Mengen von klaren compacten Prismen aus, und zwar bis 330° hinauf; die darunter und darüber liegenden Siedepunkte blieben unverändert flüssig. Wir saugten jetzt die Krystalle ab und krystallisirten sie aus heissem Alkohol um, worin sie ziemlich leicht löslich waren. Beim Erkalten erhielten wir durchsichtige glänzende Blätter, resp. klare Tafelkrystalle von auffallender Grösse. Dieselben schmolzen genau bei 78.5° und siedeten bei 316.5° (corr. 330°). Sie schwammen auf Wasser und erwiesen sich bei der Natriumprobe als bromfrei. Aus Benzol und anderen Flüssigkeiten von starker Lösungskraft kann man den Kohlenwasserstoff in prachtvollen compacten Krystallen von beliebiger Grösse ziehen. Das ganz ungewöhnlich ausgeprägte Krystallisationsvermögen der Verbindung tritt beispielsweise auch bei dem Festwerden ihrer Schmelze deutlich hervor, die meist der Hauptmenge nach nur zu einem einzigen grossen Krystallindividuum erstarrt. In Form kleiner Blättchen zeigt das Dimesityl eine ganz schwach bläuliche Fluorescenz, ähnlich der des Anthracens. Zur Gewinnung grösserer Mengen von Kohlenwasserstoff behandelten wir weiterhin 150 g Monobrommesitylen vom Siedepunkte $226-227.5^{\circ}$ (corr.) mit Natrium, theils in Benzol-, theils in Aetherlösung. Wir benutzten hierzu einen ca. 500 ccm fassenden, genügend starkwandigen Rundkolben, der mit einem langen Kühler verbunden war. In dem oberen Ende des letzteren befand sich eine abwärts gebogene Glasröhre, welche in eine Quecksilberschicht von ca. 75 mm Höhe tauchte. Je ein Kolben enthielt 50 g Brommesitylen, 50 g Benzol und $20-25$ g dünnscheibiges Natrium. Nach 24 stündigem Stehen zeigte sich das Natrium nur wenig angegriffen, sodass im Paraffinbade erhitzt werden musste. Bei $150-160^{\circ}$ fing das Natrium sich dunkler zu färben an; eine vollständige Zersetzung desselben erreichte man aber erst durch mehrstündiges Erhitzen auf $170-190^{\circ}$. In einem speciellen Falle brachten wir 70 g Aether und 25 g Natrium zusammen, liessen einige Stunden im Kolben stehen und fügten schliesslich 60 g Brommesitylen hinzu. Schon nach wenigen Minuten trat Schwärzung des Natriums ein, nach $\frac{1}{4}$ Stunde gerieth der Aether in's Sieden und nach 2 Stunden war die Reaction beendet. Zu bemerken ist, dass die Flüssigkeit

beim längeren Stehenlassen allmählich gelatinirte. Die Reactionsproducte wurden nun gesondert mit Benzol, resp. Aether übergossen und die Lösungen decantirt, da ein Filtriren unmöglich war. Nach öfterer Wiederholung dieser Operation auch bei den Abgüssen konnte man die Flüssigkeit absaugen. Schliesslich destillirten wir die vereinigten Natriumrückstände mit directer Flamme, wobei noch bemerkenswerthe Quantitäten Dimesityl überdestillirten. Dieselben wurden mit der ersten Hauptausbeute vereinigt und Alles sorgfältig fractionirt. Durch längeres Stehenlassen der verschiedenen hochsiedenden Destillate im Eisschrank schieden sich grössere Mengen des festen Kohlenwasserstoffes aus, besonders aus den Portionen 310 — 323 und 320 — 333^o, die nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 78—79^o zeigten.

Der neben der festen Verbindung in viel grösserer Menge resultirende flüssige Kohlenwasserstoff wurde so lange auf Eistemperatur abgekühlt, bis gar keine Ausscheidungen mehr auftraten. Bei wiederholter Fractionirung erzielten wir ein bei 312—320^o (uncorr.) siedendes bläulich fluorescirendes, keine Krystalle mehr lieferndes Oel, leichter als Wasser und bromfrei.

Moleculargewichtsbestimmungen der beiden Kohlenwasserstoffe.

a) Von den Krystallen.

Circa 1.5 g reine Verbindung wurden auf einem Uhrglas geschmolzen und darnach im Achatmörser gepulvert, wobei dieselbe stark elektrische Eigenschaften annimmt, sodass die abgestossenen Theilchen weit umherspringen. Nach mehrtägigem Verweilen des Pulvers im Exsiccator bestimmten wir das Moleculargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung. In 14.68 g Benzol lösten wir der Reihe nach 0.0521 g; 0.2543 g; 0.4823 g; 0.7997g; sowie 1.088 g des Kohlenwasserstoffes und erzielten hierbei die Zahlen 177, 209, 211, 223, 223, während der theoretische Werth für $C_{18}H_{22} = 238$ ist. Der etwas niedrige Werth der ersten Bestimmung rührte daher, dass der Erstarrungspunkt des Benzols nicht genau abzulesen war, was bei der vorliegenden Concentration sofort eine grössere Differenz verursacht.

b) Moleculargewicht von dem flüssigen, bei 312 — 320^o siedenden Kohlenwasserstoff.

In 13.47 g Benzol kamen bei dieser Bestimmung 0.0935 g; 0.3083 g und 0.7210 g des Kohlenwasserstoffes zur Lösung mit den Resultaten 213, 219 und 228, die mit dem theoretischen Werthe 238 der Formel $C_{18}H_{22}$ genügend übereinstimmen.

Derivate des krystallisirenden Kohlenwasserstoffs.

I. Nitroderivate.

0.4 g der reinen Krystalle wurden in wenig Eisessig gelöst und darnach vorsichtig mit ca. 80 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Unter vorübergehender Schwärzung der Lösung war eine energische Einwirkung bemerkbar. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde schüttelten wir die klare Flüssigkeit in Wasser, wodurch sich das Nitroproduct als ein reinweisser, beim Rühren untersinkender Niederschlag ausschied, den wir abfiltrirten, auswuschen und trockneten. In Aceton und Benzol löste sich das Product sehr leicht, in Alkohol fast gar nicht. Als bestes Lösungsmittel erwies sich eine Mischung von Aceton und Wasser. Man löst zuerst in Aceton und fügt vorsichtig Wasser hinzu bis zur bleibenden Trübung. Zuerst krystallisirten feine Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von $205 - 206^{\circ}$ besaßen. Darauf schieden sich grosse Prismen (3 mm lang und $\frac{1}{2}$ mm breit und dick) aus vom Schmelzpunkt $158 - 160^{\circ}$. Diesen Schmelzpunkt zeigten die Krystalle aber nur bei der ersten Schmelze. Brachte man das Schmelzpunktröhrchen in kaltes Wasser, so erstarrte die Verbindung auch beim Erschüttern nicht mehr, desgleichen hielt sie sich flüssig beim längeren Liegenlassen. Sobald man aber das Röhrchen am Thermometer in den noch heissen Luftraum des Schmelzpunktröhrchens brachte, erstarrte die Schmelze sofort krystallinisch. Beobachtete man jetzt den Schmelzpunkt von Neuem, so wurde die Verbindung bei ca. 160° zwar etwas durchscheinender, schmolz aber erst normal bei 215° zu einem hellgelben Oel, welches wiederum das oben erwähnte, sehr bemerkenswerthe Verhalten zeigte. Beim weiteren Auskrystallisiren der Aceton-Wasserlösung schieden sich beide Nitroverbindungen neben einander aus, die niedrig schmelzende Verbindung in grösseren Einzelprismen, die höher schmelzende in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln. Wir trennten die beiden Tetranitrodimesityle (cf. unten die Analysen) durch Auslesen. Beim Umkrystallisiren der auf diese Weise isolirten Präparate resultirte stets dieselbe in Krystallform und Schmelzpunkt scharf charakterisirte Modification. Es wandelte sich also nicht das eine Nitroderivat in das andere um, in Folge dessen die Annahme einer physikalischen Isomerie ausgeschlossen erscheint. Die Analyse ergab für das bei 206° schmelzende Product 13.55 pCt. N, für das bei 160° schmelzende 13.71 pCt. N, während der theoretische Gehalt eines Tetranitrodimesityls = 13.43 pCt. beträgt. Andere Nitroderivate wie die oben beschriebenen waren nicht vorhanden.

b) Nitroderivate des flüssigen Kohlenwasserstoffs.

Die Darstellung erfolgte ebenfalls durch Versetzen der Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure. Beim Umkrystallisiren des erhaltenen Rohproductes aus wässrigem Aceton gewannen wir ein in fett-

glänzenden Blättern krystallisirendes Derivat vom Schmelzpunkt 233° und aus den Mutterlaugen ein Oel, das wir vorläufig nicht weiter untersucht haben. Die feste Verbindung ergab bei der Analyse 13.75 pCt. N, was ebenfalls einem Tetranitrodimesityl entspricht.

II. Bromderivate.

a) Von dem festen Kohlenwasserstoff.

Wir lösten denselben zunächst in wenig Eisessig, fügten einige Jodkryställchen hinzu und schliesslich überschüssiges Brom in Eisessiglösung. Es entstand sogleich ein reichlicher körniger Niederschlag. Nach längerem Stehen wurde mit Kalilauge geschüttelt, gewaschen, filtrirt und getrocknet. In viel kochendem Alkohol war das Product löslich. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich sägeförmige, compacte Prismen aus vom Schmelzpunkt $170 - 171^{\circ}$. In den Mutterlaugen blieben nur noch ganz geringe Mengen dieser Verbindung gelöst. Eine Brombestimmung nach Carius ergab 58.06 pCt. Br, während die Theorie für Tetrabromdimesityl 57.75 pCt. erfordert. In einem zweiten Falle wurde der Kohlenwasserstoff direct mit überschüssigem Brom behandelt unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Wasser. Die Masse ballte sich hierbei stark zusammen, weshalb wir sie vollständig zerdrückten und in diesem Zustande das Brom noch längere Zeit darauf einwirken liessen. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Die getrocknete Krystallmasse lösten wir in kochendem Benzol. Beim Erkalten der Benzollösung erfüllt sich das Glas plötzlich mit langen feinen Nadeln bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit. Beim längeren Stehenlassen verwandeln sich aber die haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln in derbe monokline Prismen resp. Tafelkrystalle, welche aber den gleichen Schmelzpunkt von 280° wie die ersteren Krystalle aufwiesen. Die Analyse ergab 66.83 pCt. Br, während die Theorie für Hexabromdimesityl 67.42 pCt. erfordert. Es liegt somit in obiger Verbindung eine Dimorphie vor und zwar eine labile Form von Krystallen gegenüber einer beständigen. Ein anderes Bromderivat war in den Mutterlaugen nicht vorhanden.

b) Einwirkung von überschüssigem Brom auf den flüssigen Kohlenwasserstoff.

Es entsteht hier ein complicirteres Gemisch von Bromderivaten, welche wir noch nicht vollständig getrennt haben.

Die Constitutionsverhältnisse der von uns aufgefundenen Kohlenwasserstoffe, zu deren Erklärung das Studium ihrer Oxydationsproducte vor Allem unumgänglich nothwendig erscheint, können wir erst in einer späteren Abhandlung erörtern. Hier wollen wir bloss noch hervorheben, dass auf die chemische Reindarstellung aller Ausgangsproducte die grösstmögliche Vorsicht und Sorgfalt angewandt wurde.

So haben wir nur aus Aceton dargestelltes innerhalb eines Grades siedendes Mesitylen verarbeitet, welches ein sicher reines Monobromderivat lieferte. Verschiedene käufliche, aus Steinkohlentheerölen gewonnene Mesitylenpräparate enthielten bei genauer Prüfung grössere Mengen von Pseudocumol neben noch anderen Verunreinigungen.

Im Anschluss an die obige Untersuchung beabsichtigen wir auch noch weitere Bromverbindungen, wie das Brompseudocumol, das Dibromesitylen u. s. f. der Einwirkung von Natrium zu unterwerfen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. August 1894.

466. Harry Ingle: Ueber Paradiacetylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 14. August.)

A. von Baeyer beobachtete vor einiger Zeit¹⁾, dass bei der Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Natriummalonsäureester ein Körper entsteht, welcher beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure ein Diketon — das *p*-Diacetylbenzol — liefert. Da letzteres zu dem noch unbekanntem und wegen seiner Beziehungen zu den Terpentinölen interessanten doppelten Styrol — dem *p*-Divinylbenzol — führen musste, veranlasste er mich, das Diacetylbenzol zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen, deren erste Resultate hier in summarischer Weise mitgeteilt werden sollen, während die ausführliche Publication an einem andern Orte stattfinden wird.

Terephtalylmalonsäureester.

Behandelt man Dinatriummalonsäureester mit einem Molekül Terephtalylchlorid, so bildet sich der Terephtalylmalonsäureester in fast quantitativer Menge. Dieser Ester krystallisirt aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln, die bei 110° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_4[COCH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ besitzen. Die Analyse ergab für die Formel $C_{22}H_{26}O_{10}$

Ber. Procente: C 58.67, H 5.78.

Gef. » » 58.48, » 5.83.

Der Körper färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid kirschroth, löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe unverändert auf, erleidet aber bei längerem Stehen in alkalischer Lösung Säurespaltung, indem Terephtalsäure zurückgebildet wird.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt dagegen theilweise Ketonspaltung ein.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1039.