

Die Lösung dieser Fragen würde, meiner Ansicht nach, nicht nur über die Ursachen des merkwürdigen Charakters des Benzolringes Klarheit schaffen, sondern würde zugleich unsere Kenntnisse über die Natur des Kohlenstoffatoms selbst erweitern.

III. Die Auffindung weiterer Methoden zur Darstellung von Ringen mit Brückenbindung und besonders die Darstellung von solchen Ringen, welche die Gruppierung  $C.C(CH_3)_2.C$  oder  $C(CH_3).C(CH_3)_2.C$  enthalten. Bei der Untersuchung solcher synthetischer Ringe wird es jedenfalls möglich werden, die Bedingungen festzustellen, welche zu den merkwürdigen Umlagerungen Anlass geben, die in der Campher- und Terpen-Gruppe so häufig beobachtet worden sind.

Bei der Abfassung dieses Vortrags bin ich von Hrn. Dr. F. Neurath unterstützt worden, wofür ich demselben herzlichsten Dank sage.

The Owens College, Manchester.

### 343. O. Doebner: Ueber die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung am 12. Mai von Hrn. O. Diels.)

Die ungesättigten Säuren mit zwei Doppelbindungen, insbesondere die  $\beta$ -Vinylacrylsäure  $CH_2:CH:CH:COOH$ , Sorbinsäure,  $CH_3.CH:CH.CH:CH:COOH$ , und Cinnamylacrylsäure,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH:COOH$ , verhalten sich beim Erhitzen mit unorganischen Basen, z. B. Baryumhydroxyd oder Calciumoxyd, abweichend von den übrigen organischen Säuren, insofern sie nicht wie diese unter Abspaltung von Kohlensäure die betreffenden complementären Kohlenwasserstoffe, in diesem Falle das Butadiën (Divinyl),  $CH_2:CH.CH:CH_2$ , Methylbutadiën,  $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$ , und Phenylbutadiën,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$ , liefern, sondern ausschliesslich oder in weit überwiegender Menge Polymere dieser Kohlenwasserstoffe. Von den drei genannten Kohlenwasserstoffen sind nur das Butadiën und das Methylbutadiën bisher bekannt. Sie sind bei verschiedenen Reactionen erhalten worden und unter den verschiedensten Namen in der Litteratur aufgeführt, beide mit den typischen Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, insbesondere einem starken Additionsvermögen für Brom, ausgestattet.

Butadiën (Divinyl),  $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$ , auch als Erythren, Pyrrolylen, Crotonylen, Butin bezeichnet, bildet sich aus Erythrit<sup>1)</sup> durch Reduction mittelst Ameisensäure, aus dem Pyrrolidin<sup>2)</sup> bei durchgreifender Methylierung unter Abspaltung von Trimethylamin, ferner in der Glühhitze aus Aethylen, Acetylen und Paraffinen und findet sich im Leuchtgas<sup>3)</sup>. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, in der Kältemischung flüssig, verbindet sich mit Brom leicht zu zwei isomeren Tetrabromiden<sup>4)</sup>  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$  von den Schmelzpunkten 118—119<sup>0</sup> resp. 38—39<sup>0</sup>.

Der Kohlenwasserstoff  $\gamma$ -Methylbutadiën (Methyldivinyl),  $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$ , ist nach neueren Beobachtungen von Thiele<sup>5)</sup> identisch mit dem von A. W. Hofmann<sup>6)</sup> bei durchgreifender Methylierung des Piperidins neben Trimethylamin erhaltenen Piperilylen; er ist auch im comprimierten Oelgase<sup>7)</sup> aufgefunden worden. Das Methylbutadiën (Piperylen) siedet bei 42<sup>0</sup> und verbindet sich leicht mit Brom zu einem bei 114<sup>0</sup> schmelzenden Tetrabromid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ <sup>6)</sup>. Das Verhalten gegen Brom gestattet, sowohl das Butadiën wie das Methylbutadiën leicht zu erkennen.

Es musste daher sehr überraschen, dass die  $\beta$ -Vinylacrylsäure weder beim Erhitzen für sich noch mit Baryumhydroxyd das theoretisch zu erwartende Butadiën,  $\text{C}_4\text{H}_6$ , liefert, sondern statt dessen zwei weit höher siedende, flüssige Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ , welche durchaus nicht die Charaktere ungesättigter Kohlenwasserstoffe besitzen, da sie weder Brom addiren, noch durch oxydirende Agentien erheblich angegriffen werden. Vielmehr besitzen sie offenbar eine cyclische Atomgruppierung und werden daher von mir als Cyclooctadiën,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ , und Dicyclododekatriën,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ , bezeichnet.

Ganz analog der  $\beta$ -Vinylacrylsäure verhält sich die Sorbinsäure. Dieselbe liefert beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd nicht, wie zu erwarten war, Methylbutadiën (Piperylen),  $\text{CH}_3:\text{C}_4\text{H}_5$ , sondern ausschließlich die flüssigen cyclischen Kohlenwasserstoffe Dimethylcyclooctadiën,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{10}$ , und Trimethyldicyclododekatriën,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_{12}\text{H}_{13}$ .

<sup>1)</sup> Grimaux und Cloëz, Bull. 48, 31. Compt. rend. 104, 118. Henninger, diese Berichte 6, 70 [1873].

<sup>2)</sup> Ciamician und Magnaghi, diese Berichte 18, 2081 [1885]; 19, 569 [1886]. Ciamician, diese Berichte 20, 3061 [1887].

<sup>3)</sup> Berthelot, Ann. chem. [4] 9, 466; Prunier, Ann. chem. [5] 17, 16. Norton und Andrews, Am. 1886, 572; Norton und Noyes, ibid. 1886, 573; Caventon, diese Berichte 6, 10 [1873].

<sup>4)</sup> Ciamician und Magnanini, diese Berichte 21, 1430 [1888].

<sup>5)</sup> J. Thiele, Ann. d. Chem. 319, 226 [1901].

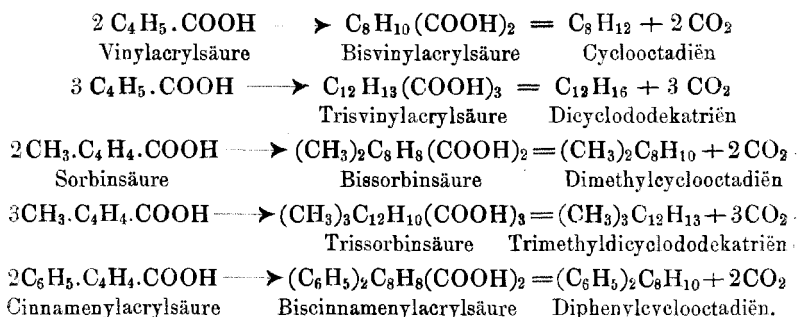
<sup>6)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte 14, 665 [1881].

<sup>7)</sup> Armstrong und Miller, Journ. chem. soc. 1886, I 74; Brochet, compt. rend. 114, 601.

Die Cinnamenylacrylsäure unterscheidet sich nicht unwesentlich in ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd von den beiden vorgenannten Säuren. Sie liefert in sehr kleiner Menge den ungesättigten Kohlenwasserstoff Phenylbutadiën,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$ , in weit überwiegender Menge dagegen den dimolekularen Kohlenwasserstoff Diphenylcyclooctadiën,  $(C_6H_5)_2C_8H_{10}$ , während in diesem Fall ein trimolekularer Kohlenwasserstoff nicht beobachtet wurde.

Diese Beobachtung der Bildung von polymeren Kohlenwasserstoffen aus den Säuren der Sorbinsäurereihe lässt zwei Deutungen zu. Man kann einereits annehmen, dass beim Erhitzen jener Säuren mit Baryumhydroxyd sich unter Abspaltung von Kohlensäure zunächst die monomolekularen Kohlenwasserstoffe Butadiën u. s. w. zwar bilden, aber alsbald sich polymerisieren zu den di- und tri-molekularen Kohlenwasserstoffen, — wie ja solche Polymerisationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung der Wärme sowohl in der Aethylenreihe wie Acetylenreihe mannigfach beobachtet sind.

Eine grössere Wahrscheinlichkeit hat indess eine andere, auch durch Versuche begründete Auffassung für sich, dass nämlich die monomolekularen Säuren beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd sich zunächst zu der dimolekularen und trimolekularen Modification polymerisieren und dass diese polymeren Säuren dann in zweiter Phase sich in Kohlensäure und die entsprechenden dimolekularen und trimolekularen Kohlenwasserstoffe spalten, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



#### Polymerisirung der Säuren der Sorbinsäurereihe.

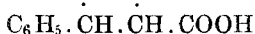
Bereits in meiner ersten Mittheilung über die ungesättigten, der Sorbinsäure homologen Säuren<sup>1)</sup> wurde erwähnt, dass die Vinylacrylsäure sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, weit leichter noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr, polymerisirt. Auch die Sorbinsäure, im geschlossenen Rohr im Oelbad auf 250° erhitzt, geht in eine

<sup>1)</sup> Doebner, diese Berichte 35, 1142 [1902].

dickflüssige, polymere Säure über. Ebenso wird der Sorbinsäureäthylester durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280° polymerisirt zu einem weingelben, dickflüssigen Oel. Auch die Cinnamylacrylsäure, sowie ihr Aethylester gehen beim Erhitzen in polymere Modificationen über. Die Cinnamylacrylsäure, im Einschlussrohr auf 260—280° erhitzt, verändert völlig ihre Eigenschaften. Unter partieller Abspaltung von Kohlensäure verwandelt sie sich in eine amorphe, colophoniumähnliche Masse. Ueber die Ergebnisse der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung dieser polymeren Säuren wird später berichtet werden.

Die polymeren Modificationen der Säuren der Sorbinsäurereihe unterscheiden sich von den einfachen Säuren in sehr bemerkenswerther Weise insofern, als sie nicht wie diese Brom addiren und auch durch oxydirende Agentien kaum angegriffen werden. Beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd gehen sie in dieselben polymeren Kohlenwasserstoffe über wie die einfachen Säuren; sie können daher mit grosser Wahrscheinlichkeit als Zwischenproducte bei der Bildung der genannten Kohlenwasserstoffe aus den einfachen Säuren mittels Baryumhydroxyds aufgefasst werden. Da sowohl die polymeren Säuren wie die daraus hervorgehenden Kohlenwasserstoffe sich gegenüber dem Brom und den Oxydationsmitteln indifferent erweisen, so liegt es nahe, in beiden eine analoge, cyclische Structur anzunehmen.

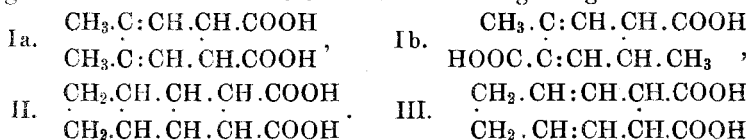
Ein ganz ähnliches Verhalten gegen die genannten Agentien zeigen die von Liebermann untersuchten, der Zimmtsäure polymeren Truxillsäuren, denen der genannte Forscher, indem er sie als Derivate des Cyclobutans auffasst, die Formel



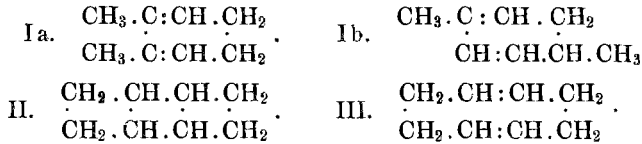
gibt, und die bekanntlich in mehreren stereoisomeren Modificationen auftreten.

Structur der polymeren Modificationen der Säuren der Sorbinsäurereihe und der aus ihnen entstehenden polymeren Kohlenwasserstoffe.

Unter der Voraussetzung, dass die polymeren Modificationen der Säuren der Sorbinsäurereihe und die daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe eine cyclische Structur besitzen, kommen für die dimoleculare Modification der  $\beta$ -Vinylacrylsäure folgende Structurformeln in Betracht, von denen Ia und Ib einen Ring von sechs, II und III einen Ring von acht Kohlenstoffatomen zur Anschauung bringen:

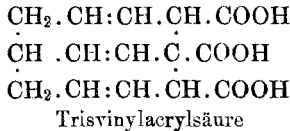


und für den dimolecularen Kohlenwasserstoff  $C_8H_{12}$  aus Vinylacrylsäure die Formeln:

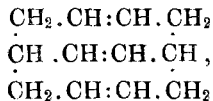


Gegen die Formeln Ia und Ib, denen zu Folge der Kohlenwasserstoff ein Dimethyldihydrobenzol sein würde, spricht die Thatsache, dass der Kohlenwasserstoff  $C_8H_{12}$ , selbst bei energischer Oxydation, weder Phtalsäure (Ia) noch Terephtalsäure (Ib) liefert.

Es bleibt mithin zwischen den Formeln II und III für den Kohlenwasserstoff die Wahl offen, von denen ich der Formel III den Vorzug geben möchte, da auch die Molekularrefraction dieses und der übrigen Kohlenwasserstoffe mit dieser Auffassung übereinstimmt. Dieser Auffassung zufolge würde demnach der Kohlenwasserstoff den Namen Cyclooctadien erhalten müssen. Der trimolekularen Modification der Vinylacrylsäure würde dann die Formel

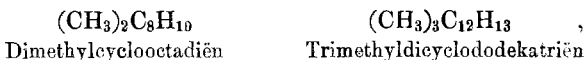


und dem trimolekularen aus der Vinylacrylsäure entstehenden Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{16}$ , die Formel eines Dicyclododekatriens,



zukommen.

Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe aus Sorbinsäure und Baryumhydroxyd sind demnach zu bezeichnen als



und der entsprechende dimolekulare Kohlenwasserstoff aus Cinnamylacrylsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_8\text{H}_{10}$ , als Diphenylcyclooctadien.

Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus  $\beta$ -Vinylacrylsäure durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd.

Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde für die Darstellung der Kohlenwasserstoffe folgendes Verfahren befolgt. 10 g  $\beta$ -Vinylacrylsäure wurden mit 30 g wasserfreien Baryumhydroxyds innig vermischt, die Mischung in einen Fractionirkolben gegeben, welcher mit

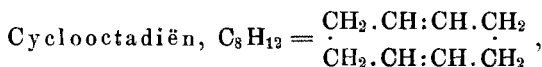
mehreren mit Eis gekühlten Vorlagen — zur Aufnahme der flüssigen Destillationsproducte — verbunden war. Die letzte Vorlage war mittels Gasentbindungsrohres mit einer pneumatischen Wanne — behufs Auffangens der gasförmigen Destillationsproducte unter Wasser in einer Reihe von Flaschen — verbunden.

Die Mischung wurde nun allmählich erhitzt; in den Vorlagen sammelte sich reichlich eine ölige Flüssigkeit, in den Flaschen ein farbloses Gas an.

Letzteres wurde, um seine Natur festzustellen, durch ein System von Vorlagen geleitet, nämlich zur Absorption des zu erwartenden ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffs Butadiën zunächst durch zwei Vorlagen mit Brom in Schwefelkohlenstoff, sodann zur Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge, zur Absorption des Kohlenoxyds durch eine ammoniakalische Kupferlösung und sodann wieder unter Wasser aufgefangen. Die Untersuchung des Inhalts der Absorptionsgefäße ergab, dass keine Bromverbindung, also auch kein ungesättigter Kohlenwasserstoff, sich gebildet hatte, dass das gasförmige Product, ausser aus kleinen Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd, vielmehr ausschliesslich aus Methan bestand. Letzteres wurde durch die Volumgewichtsbestimmung nach Dumas als solches erkannt.

Zur Untersuchung der flüssigen Producte aus  $\beta$ -Vinylacrylsäure und Baryumhydroxyd wurden die Destillate aus mehreren Darstellungen vereinigt. Aus 50 g  $\beta$ -Vinylacrylsäure wurden 15 g flüssiger Kohlenwasserstoffe gewonnen. Dieses aromatisch riechende Oel wurde zunächst mit Chlorcalcium, später über Natrium getrocknet und der systematischen fractionirten Destillation, zunächst unter gewöhnlichem Druck, dann im Vacuum unterworfen. Es wurden schliesslich 2 Fractionen isolirt: I. Fraction Sdp. 50—52° (17 mm), bestehend aus dem Kohlenwasserstoff  $C_8H_{12}$ . II. Fraction Sdp. 92—95° (17 mm), bestehend aus dem Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{16}$ .

Für die gütige Ausführung der im nachfolgenden mitgetheilten physikalischen Bestimmungen des specifischen Gewichts und des Brechungs-Exponenten bin ich Hrn. Privatdocenten Dr. Roloff in Halle zu bestem Danke verpflichtet.



ist ein farbloses Oel von aromatischem Geruch vom Sdp. 50—52° bei 17 mm Druck, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Dichte bei 20.7°:  $d = 0.8564$ .

0.1091 g Sbst.: 0.3556 g  $CO_2$ , 0.1078 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}$ . Ber. C 88.88, H 11.11.

Gef. » 88.89, » 10.97.

Brechungsexponent für gelbes Licht bei 20.7°:  $n_D = 1.49646$ .

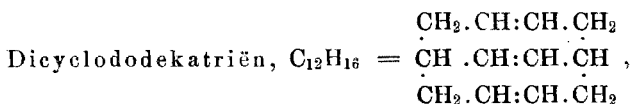
Die Molekulargewichtsbestimmung bei diesem und den übrigen Kohlenwasserstoffen wurde nach Raoult-Beckmann's Verfahren der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt.

I. 0.9859 g Sbst. (p) in 100 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung (t) von 0.445°.

II. 1.8398 g Sbst. (p) in 100 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung (t) von 0.778°.

Ber. für  $C_8H_{12}$ . M = 108. Gef. M I 108. II 115.

Molekularrefraction MR (2 Doppelbindungen) für  $C_8H_{12}$  ber. 36.034.  
gef. 36.88.



neben dem vorher beschriebenen Kohlenwasserstoff entstehend, ist ein hellgelbes Oel von aromatischem Geruch, vom Sdp. 92—95° bei 17 mm, der Dichte bei 20.7°:  $d = 0.9764$ .

Brechungsexponent für gelbes Licht bei 20.7°:  $n_D = 1.5378$ .

0.0912 g Sbst.: 0.2992 g  $CO_2$ , 0.0850 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}$ . Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.48, » 10.35.

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 1.0508 g Sbst. (p) in 100 g Benzol gaben eine Depression (t) von 0.359°.

II. 2.2366 g » » » 100 » » » » » » » » 0.773°.

Ber. für  $C_{12}H_{16}$ . M = 160. Gef. M I 143. II 141.

Molekularrefraction MR (3  $\Delta$ ). Ber. für  $C_{12}H_{16}$ : 51.949. Gef. 51.22.

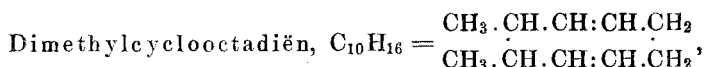
#### Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus Sorbinsäure durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd.

Die Sorbinsäure zeichnet sich gegenüber der Vinylacrylsäure durch weit grössere Beständigkeit aus, indem sie ohne Zersetzung destillirt, während die Vinylacrylsäure schon bei ca. 130° vollständig sich zersetzt. Dagegen verhält sie sich beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd vollkommen der Vinylacrylsäure analog, insofern sie, wie oben bereits erwähnt, nicht den monomolecularen Kohlenwasserstoff Methylbutadien (Piperylen),  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$ , sondern nur den dimolecularen und den trimolecularen Kohlenwasserstoff liefert.

Behufs Gewinnung der Kohlenwasserstoffe wurde genau in der bei der Vinylacrylsäure beschriebenen Versuchsanordnung Sorbinsäure, mit dem dreifachen Gewicht entwässerten Baryumhydroxyds vermischt, der Destillation unterworfen. Auch in diesem Falle bilden sich keine ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe (Methylbutadien, Pipe-

rylen), sondern das als Zersetzungsproduct auftretende Gas erwies sich durch die Volumgewichtsbestimmung ebenfalls als Methan.

Die flüssigen Destillate (aus 40 g Sorbinsäure etwa 18 g Rohöl) wurden nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium über Natrium im Vacuum destillirt. Es wurden zwei charakteristische Fractionen gewonnen: Erste Fraction vom Sdp. 68—71° (15 mm), bestehend aus dem Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Zweite Fraction vom Sdp. 85—87° (15 mm), bestehend aus dem Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>.



ist ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, dem Siedepunkt 68—71° bei 15 mm, der Dichte  $d = 0.8623$  bei 13°.

Brechungsexponent für gelbes Licht bei 13°:  $n_D = 1.49036$ .

0.1201 g Sbst.: 0.3896 g CO<sub>2</sub>, 0.1189 g H<sub>2</sub>O. — 0.0860 g Sbst.: 0.2788 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.46, 88.41, » 11.00, 11.03.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.55, H 10.45.

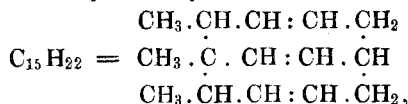
Der Kohlenwasserstoff ist, ebenso wie die vorhergenannten, sehr schwer verbrennlich; möglicher Weise ist ihm auch eine geringe Menge des Kohlenwasserstoffs C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> beigemengt. Molekulargewichtsbestimmung:

2.1375 g Sbst. (p) in 100 g Benzol, Depression (t): 0.831°. — 3.1013 g Sbst. (p), Depression (t): 1.215°.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. M 136. Gef. M 126, 125.

Molekularrefraction MR (2*d*) für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. MR 45.231. Gef. MR 45.59.

Trimethyl-dicyclododekatrien,



ist ein gelbgrünes, stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 85—87° bei 15 mm. Dichte bei 15.5°:  $d = 0.9442$ . Brechungsexponent (gelbes Licht)  $n_D$  bei 15.5° = 1.53321.

0.1326 g Sbst.: 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.1305 g H<sub>2</sub>O. — 0.1209 g Sbst.: 0.3953 g CO<sub>2</sub>, 0.1205 g H<sub>2</sub>O. — 0.1073 g Sbst.: 0.3512 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 89.18, H 10.89.

Gef. » 89.14, 89.16, 89.26, » 10.93, 11.06, 11.03.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.9159 g Sbst. (p) in 100 g Benzol: Depression (t) 0.244°. — 1.9583 g Sbst. (p): Depression (t) 0.525°.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>. Ber. M 202. Gef. M 184, 182.



Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus Cinnamerylacrylsäure durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd.

Die Cinnamerylacrylsäure wurde aus Zimmtaldehyd, Malonsäure und Pyridin dargestellt. In der Kälte entsteht hierbei fast ausschliesslich die Phenylbutadiëndicarbonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C(COOH)_2$ , in der Wärme ausschliesslich die Cinnamerylacrylsäure. 90 g Zimmtaldehyd, 90 g Malonsäure und 70 g Pyridin wurden 6 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, das Product in mit Eis gekühlte verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die ausgeschiedene Säure, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigte den richtigen Schmelzpunkt von  $165^\circ$ . Aus 90 g Zimmtaldehyd wurden nach diesem Verfahren 68 g reine Cinnamerylacrylsäure gewonnen.

40 g Cinnamerylacrylsäure mit 120 g entwässerten Baryumhydroxyds innig gemischt und erhitzt, lieferten ein flüssiges Destillat, welches, fractionirt, etwa 2 g des monomolekularen, bei  $120-122^\circ$  (50 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{10}$  und 20 g des bei  $204-205^\circ$  (10 mm) siedenden dimolekularen Kohlenwasserstoffs  $C_{20}H_{20}$  ergab.

Phenylbutadiën,  $C_{10}H_{10} = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH_2$ , bildet farblose Blättchen (aus Aether) vom Schmp.  $25^\circ$ , Sdp.  $120-122^\circ$  (10 mm).

0.1395 g Sbst.: 0.4715 g  $CO_2$ , 0.0930 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{10}$ . Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 92.11, » 7.40.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.9584 g Sbst. (p) in 100 g Benzol: Depression (t):  $0.315^\circ$ . — 1.1024 g Sbst.: Depression (t):  $0.370^\circ$ .

$C_{10}H_{10}$ . Ber. M 130. Gef. M 149, 145.

Diphenylcyclooctadiën,  $C_{20}H_{20} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:CH:CH \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH:CH:CH \cdot CH_2 \end{matrix}$ ,

ist eine gelbgrüne, blau fluorescirende, dicke Flüssigkeit, Sdp.  $204-205^\circ$  bei 10 mm, von angenehmem Geruch. Dichte bei  $15.3^\circ$ :  $d = 1.018$ .

0.1236 g Sbst.: 0.4195 g  $CO_2$ , 0.0828 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{20}$  Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 92.56, » 7.44.

Die Molekulargewichtsbestimmung deutet an, dass dem dimolekularen Kohlenwasserstoff,  $C_{20}H_{20}$ , noch eine geringe Menge des monomolekularen Kohlenwasserstoffs,  $C_{10}H_{10}$  (Mol.-Gew. 130), beigemischt ist.

2.6445 g Sbst. (p), in 100 g Benzol gelöst, ergaben die Depression (t)  $0.587^\circ$ . — 3.4022 g Sbst.: Depression  $0.733^\circ$ .

$C_{20}H_{20}$ . Ber. M 260. Gef. M 220, 227.

Auch das Diphenylcyclooctadien verhält sich gegen Brom indifferent und wird durch Permanganat sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung äusserst schwer angegriffen. Nach 8-tägigem Kochen hatte sich eine sehr kleine Menge Benzoësäure gebildet.

Bei vorstehender Untersuchung, welche fortgesetzt wird, bin ich mit grossem Geschick und Sachkenntniss von Hrn. Dr. S. Gärtner unterstützt worden, dem ich hierfür zu bestem Danke verpflichtet bin.

### 344. N. Zelinsky: Ueber das Verhalten von Diketonen zu Magnesium-organischen Verbindungen<sup>1)</sup>.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 30. Mai 1902.)

Die stark ausgeprägte Reactionsfähigkeit der Magnesium-organischen Verbindungen, die bekanntlich in letzter Zeit seitens mehrerer Forscher in einer ganzen Reihe von Beispielen ihre Bestätigung gefunden hat, veranlasste mich, die Aufmerksamkeit auch auf das Verhalten dieser Metall-organischen Verbindungen gegenüber den Diketonen zu richten.

In vorliegender Abhandlung lege ich die von mir erlangten Resultate vor.

#### Diacetyl.

(Mitarbeitet von Hrn. Stud. A. Georgobiani.)

Diacetyl wurde gemäss der Angabe von Pechmann dargestellt und zur Reaction mit Magnesiummethyljodid zusammengebracht. In eine Auflösung von Magnesiummethyljodid (2 Mol.) in absolutem Aether wurde Diacetyl (1 Mol.) — ebenfalls in absolutem Aether gelöst — allmählich unter Abkühlung gegossen. Die Reaction verläuft rasch, und die complexen Magnesium-organischen Verbindungen scheiden sich krystallinisch ab. Nach Zersetzung mit etwas Essigsäure enthaltendem Eiswasser wurde die ätherische Auflösung des Reactionsproductes mit Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Aethers der Destillation unterworfen. Als einziges Product erschien in guter Ausbeute Pinakon, das zwischen 171—173° siedete und, mit Wasser zusammengebracht, sofort die charakteristischen Krystalle von Pinakonhydrat von dem Schmp. 46° lieferte.

<sup>1)</sup> In der XI. Versammlung der russischen Naturforscher und Aerzte im December 1901 in St. Petersburg vorgetragen.