

verbindung eine analoge Reaction statthat. Endlich kann nunmehr auch das Tartrazin, das von Anschütz<sup>1)</sup> zuerst als Pyrazolonderivat erkannt wurde, als Azoverbindung gelten.

Vorstehende Mittheilung erfolgt mit gütiger Genehmigung der HH. Professoren L. Knorr und C. Bülow.

Anhangsweise erwähne ich, dass ich vor einiger Zeit aus Cyclopentadiën und Diazoniumsalz bei Gegenwart von Acetat eine sehr schön krystallisirte und leicht isolirbare, braune Verbindung erhielt, deren Untersuchung mir von Hrn. Prof. Thiele gütigst überlassen wurde. Ich hoffe, in einiger Zeit hierüber zu berichten.

#### 459. Arthur W. Crossley und Henry R. Le Sueur: Ueber Kohlenwasserstoffe der Cyclohexadiënreihe.

(Eingegangen am 22. Juli 1903).

Vor kurzem erschien unter obigen Titel eine Abhandlung von Harries und Antoni<sup>2)</sup>, in welcher die Reinheit des von uns beschriebenen<sup>3)</sup> 1.1-Dimethylcyclohexadiens-(2.4) (1.1-Dimethyl-*A*<sup>2:4</sup> dihydrobenzens) in Frage gestellt wird.

Da wir im Begriff sind, diese und ähnlich zubereitete Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, wollen wir uns vorläufig nur auf einige Erwiderungen gegen die Behauptungen von Harries und Antoni beschränken.

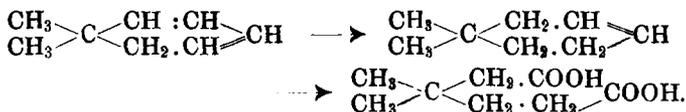
Die genannten Autoren bemerken dass »die physikalischen Constanten des 1.1-Dimethylcyclohexadiens (2.4) in der Mitte liegen zwischen denen der Dihydro- und Tetrahydro-Reihe.« Thatsächlich schliessen sich die Zahlen eher der Tetrahydroreihe an; und wenn man nun hieraus überhaupt einen bestimmten Schluss ziehen kann, so wäre es der, dass in unserem Kohlenwasserstoff fast reines Tetrahydroderivat vorliegt. Dass dies durchaus nicht der Fall sein kann, lässt sich durch folgende Thatsachen beweisen.

Wir haben nämlich durch weitere Reduction von 1.1-Dimethylcyclohexadiën-(2.4) eine Tetrahydroverbindung gewonnen, welche in gleicher Weise wie Dimethylcyclohexadiën zwei Atome Brom absorbt, und sofort Chamäleonlösung in der Kälte entfärbt. Das so erhaltene

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 294, 219 [1897].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 328, 88 [1903]. <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 821 [1902].

Oxydationsproduct bewies sich als identisch mit der von Wallach<sup>1)</sup> beschriebenen  $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure vom Schmp. 85—86°:



Oxydirt man dagegen 1.1-Dimethylcyclohexadien-(2.4) mit Permanganat<sup>2)</sup>, so erhält man in reichlicher Ausbeute nur *gem*-Dimethylbernsteinsäure:



Wäre nun, wie Harries und Antoni vermuthen, unser 1.1-Dimethylcyclohexadien-(2.4) ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydro-Verbindung so hätten wir die Anwesenheit von  $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure kaum übersehen können.

Ferner lässt sich, wie schon angedeutet wurde<sup>3)</sup>, aus den von Dr. W. H. Perkin sen. bestimmten physikalischen Constanten, schliessen, dass der Kohlenwasserstoff ein Dihydro- und nicht ein Tetrahydro-Derivat ist.

Harries und Antoni behaupten weiter, »auch die Analysenzahlen, welche von Crossley angegeben wurden, liegen zwischen den auf Tetra- und Dihydro-Verbindung berechneten Werthen.«

Als Mittel von zwei Analysenzahlen erhielten wir:

Berechnet			Berechnet	
für		Gefunden	für	
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Differenz	C = 88.30	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	Differenz
87.27	+ 1.03	H = 11.27	88.88	— 0.68
12.73	— 1.46		11.11	+ 0.16

Die Differenzen zwischen den gefundenen und den auf C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> berechneten Werthen sind gross und neigen nach falscher Richtung hin während in Anbetracht der Flüchtigkeit des Körpers, die Zahlen mit der Formel C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> gut stimmen.

Die Behauptung von Harries und Antoni scheint daher kaum gerechtfertigt zu sein.

Harries und Antoni haben die Möglichkeit in's Auge gefasst, dass ihr Dimethyldihydrobenzol bei seiner Bereitung durch Destillation des Phosphats des 1.1-Dimethyl-3.5-diaminocyclohexans in Folge der hohen Temperatur eine Umlagerung erleiden könnte, indem eine Wanderung der einen Methylgruppe von der 1.1-Stellung in die 1.2-Stellung stattfände, sind aber von dieser Ansicht wieder zurückgekommen.

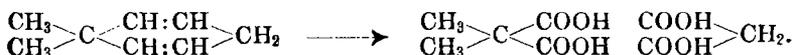
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 324, 111 [1902]. <sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 836.

<sup>3)</sup> *ibid.*, 825.

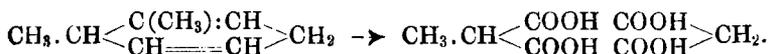
Der Eine von uns hat in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit gefunden, dass mehrere Derivate des Dimethylhydroresorcins gerade bei der Destillation eine Wanderung von einer Methylgruppe, aus der 1.1-Stellung in die 1.2-Stellung<sup>1)</sup>, erleiden. Soweit wir sehen können, haben Harries und Antoni keinen directen Beweis geliefert, dass eine ähnliche Umlagerung nicht auch in ihrem Falle vorgegangen ist.

Durch Oxydation von 9 g Kohlenwasserstoff erhielten die genannten Autoren: »0.3g Oxalsäure, nicht quantitativ bestimmbar Mengen einer Bernsteinsäure, und etwa 2—3 g einer öligen Säure, die zum grossen Theile aus Malonsäure bestand. Dimethylmalonsäure konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.«

Nun erklären sie, dass Malonsäure nur entstehen kann, wenn der Kohlenwasserstoff selbst die Constitution eines 1.1-Dimethylcyclohexadiens-(2.5) besitzt:



Nach unserer Ansicht aber könnte sich diese Säure ebenso aus einem 1.2-Dimethylcyclohexadien-(2.5) bilden:



Wir haben nun unseren Kohlenwasserstoff, dessen Bromhydrat, sowie auch verschiedene andere Derivate des Dimethylhydroresorcins oxydirt, und in jedem Falle beträchtliche Mengen von Dimethylmalonsäure, *gem*-Dimethylbernsteinsäure oder  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure erhalten; mit anderen Worten: wir haben einen directen Beweis für die Anwesenheit der *gem*-Dimethylgruppe geliefert.

Schliesslich ist kürzlich gezeigt worden<sup>2)</sup>, dass bei der Reduction des Dichlordihydroresorcins mit Natrium und Aether ein Gemisch von Cyclohexadien, Cyclohexen und Cyclohexan entsteht.

Harries und Antoni betrachten dies als einen schlagenden Beweis der Richtigkeit ihrer Beweisführung, dass auch der durch Reduction des Dimethyldichlordihydroresorcins gewonnene Kohlenwasserstoff ein Gemisch von *gem*-Dimethyl-Dihydro- und -Tetrahydro-Benzol ist.

Diese Art der Beweisführung scheint aber kaum gerechtfertigt zu sein, da sämmtliche, von uns untersuchte Derivate des Dimethylhydro-

<sup>1)</sup> Nach Harries und Antoni giebt unser Kohlenwasserstoff sowie auch der ihrige bei zweitägigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure in geringer Menge Trinitro-*m*-xylol. Wir haben dagegen niemals ein meta- sondern ausschliesslich ortho-Derivate erhalten können.

<sup>2)</sup> Crossley und Haas, Journ. chem. Soc. 83, 494 [1903].

resorcins, wegen der *gem*-Dimethylgruppe, sich als viel beständiger erwiesen, als die Derivate des Hydroresorcins selber. Harries und Antoni haben ferner gezeigt, dass trotz der analogen Bildungsweise die aus Dimethylhydroresorcin und Dihydroresorcin erhaltenen Kohlenwasserstoffe nicht analog constituirt sind, sondern die Doppelbindung in verschiedenen Stellungen enthalten, was nicht der Fall sein sollte wenn sich diese beiden Hydroresorcine ganz analog verhielten.

Chemical Laboratory St. Thomas's Hospital London S. E.

#### 460. Carl Bülow und Ernst Nottbohm: Ueber Diketone und Tetraketone aus *p*-Amidoacetophenon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Juli 1903.)

Vor einiger Zeit beschrieben und charakterisirten Bülow und Nottbohm<sup>1)</sup> ein neues, complicirt gebautes »1.3-Diketon« bzw. »Ketoenol«, den *p* [*N*-Benzoylbrenztraubensäureäthylester]-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäurediäthylester. Er wurde gewonnen durch Condensation des aus *p* Amidoacetophenon und Diacetbernsteinsäureester erhaltenen *p*-[*N*-Acetophenon]-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureesters mit Oxalsäure in Gegenwart von metallischem Natrium. Aus dieser Verbindung war durch Zusammenlegung mit Hydroxylamin ein Isoxazolringabkömmling entstanden, in welchem entweder der Phenolrest mit dem daran hängenden Pyrrolkern am 3. oder am 5. Kohlenstoffatom, oder umgekehrt die Carbäthoxylgruppe am 5. oder am 3. sitzen musste. Eine Entscheidung konnte experimentell nicht gefällt werden. Inzwischen haben Bülow und Wagner aus Benzoylbrenztraubensäureester und Resorcin ein Benzopyranolcarbonsäurederivat erhalten, dessen Aufspaltung seine Zusammensetzung mit grosser Sicherheit erkennen liess: Die Phenylgruppe des angewandten Diketons steht in *o*-, die Carboxylgruppe in *p*-Stellung zum Pyranolringsauerstoffatom. Daraus folgt, dass die Benzoylbrenztraubensäure in ihrer Ketoenolform reagierte und dass die CO-Gruppe dem Oxalsäure, die C(OH)-Gruppe dem Benzoësäure-Rest angehört. Da nun von Bülow und seinen Mitarbeitern bereits häufig ganz ähnliche Erscheinungen experimentell erwiesen werden konnten, so erscheint der Schluss zulässig, dass in dem *p*-[*N*-Benzoylbrenztraubensäureester]-2.5-dimethylpyrrol-3.4-

<sup>1)</sup> Bülow und Nottbohm, diese Berichte 36, 392 [1903]. Bülow und Wagner, diese Berichte 36, 1941 [1903].