

0.1160 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 782 mm).

$C_4H_4O_3, 2NH_2.OH.$ Ber. N 15.4. Gef. N 15.1.

Andere Versuche, Hydroxylamin an die Doppelbindung der Fumarsäure anzulagern, wurden unter den verschiedensten Bedingungen in der Kälte und in der Hitze angestellt, hatten aber stets nur dasselbe negative Ergebnis.

IX. Maleinsäure.

Maleinsäure ergab unter den verschiedensten Bedingungen das gleiche Resultat wie Fumarsäure mit dem einzigen Unterschied, dass hier das abgeschiedene Product ein zäher Syrup war. Alle übrigen Eigenschaften lassen aber keinen Zweifel, dass auch hier lediglich eine Salzbildung stattgefunden hat.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde von Hrn. Dr. Robert Knauer ausgeführt.

Greifswald, December 1903.

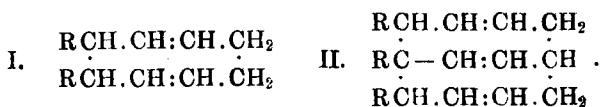
326. O. Doebner und H. Staudinger: Ueber die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 10. December 1903.)

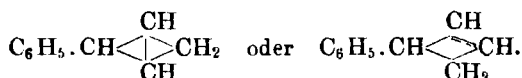
Die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe, $R.CH:CH.CH:CH.COOH$, liefern nach den vor einiger Zeit mitgetheilten Untersuchungen des Einen von uns¹⁾ beim Erhitzen mit entwässertem Baryumhydroxyd neben Baryumcarbonat nicht, wie man erwarten sollte, die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, $R.CH:CH.CH:CH_2$, die Alkylbutadiene, sondern polymere, gesättigte Kohlenwasserstoffe, welche weder Brom addiren, noch durch Permanganatlösung angegriffen werden. Denselben wurde eine cyclische Structur als die wahrscheinlichste beigelegt, und sie wurden unter Vorbehalt als Di-



alkylcyclooctadiene (I) bezw. als Trialkyldicyclododekatriene (II) bezeichnet. Aus der Vinylacrylsäure, $CH_2:CH.CH:CH.COOH$, wurde

¹⁾ Doebner, diese Berichte 35, 2129 [1902].

das Cycloooktadien, C_8H_{12} , und Dicyclododekatrien, $C_{12}H_{16}$, aus der Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH$, das Dimethylcycloooktadien, $(CH_3)_2C_8H_{10}$, und Trimethyldicyclododekatrien, $(CH_3)_3C_{12}H_{13}$, erhalten. Die Cinnamylacrylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOH$ (Schmp. 165°), lieferte in grösserer Menge nur das Diphenylcycloooktadien, $(C_6H_5)_2C_8H_{10}$; der trimolekulare Kohlenwasserstoff wurde nicht beobachtet. Hingegen entstand in kleinerer Menge ein monomolekularer Kohlenwasserstoff, $C_6H_5.C_4H_5 = C_{10}H_{10}$, der zunächst irrtümlicher Weise für Phenylbutadien, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$, gehalten wurde. Die nähere Untersuchung zeigte indess alsbald, dass er von dem Phenylbutadien von Liebermann und Riiber¹⁾ durchaus verschieden ist, dass er ebenfalls ein gesättigter Kohlenwasserstoff ist, der weder Brom addirt, noch von Permanganat angegriffen wird. Wir bezeichnen ihn demnach zum Unterschied von dem ungesättigten Phenylbutadien von Liebermann und Riiber als Phenylcyclobutadien und geben ihm unter Reserve die Structurformel:



Liebermann und Riiber haben das Phenylbutadien zuerst durch Destillation der Allocinnamylacrylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOH$ (Schmp. 138°), im Vacuum neben Kohlensäure erhalten, später auch aus der gelben Cinnamylidenmalonsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(COOH)_2$ (Schmp. 208°), durch Erhitzen mit Chinolin bei 180° . Fast gleichzeitig hat Klages²⁾ dasselbe Phenylbutadien erhalten durch Wechselwirkung von Zimmtaldehyd, Jodmethyl und Magnesium, Ueberführung des zunächst entstandenen Methylstyrylcarbinols in das Chlorid und Umwandlung des Letzteren mittels Pyridin in Phenylbutadien.

Liebermann und Riiber³⁾ beschrieben in ihrer letzten Mittheilung ferner einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$, das »Bisdiphenylbutadien«. Dieser Kohlenwasserstoff, welchen sie durch dreistündiges Erhitzen des Phenylbutadiens auf 250° erhielten, entfärbt Brom und wird von Permanganat angegriffen. Durch diese Eigenschaften schon erweist sich derselbe als verschieden von dem mittels Baryumhydroxyd erhaltenen Diphenylcycloooktadien.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Cinnamylacrylsäuren beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd gesättigte Kohlen-

¹⁾ Liebermann und Riiber, diese Berichte **33**, 2401 [1900]; ebenda-selbst **35**, 2696 [1902].

²⁾ Klages, diese Berichte **35**, 2649 [1902].

³⁾ Liebermann und Riiber, diese Berichte **35**, 2697 [1902].

wasserstoffe $C_{10}H_{10}$ und $C_{20}H_{20}$ ergaben, beim Erhitzen mit Chinolin dagegen ungesättigte von derselben Zusammensetzung, aber verschiedener Structur.

Zur Aufklärung der Isomerie und der Structur dieser beiden verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen haben wir nochmals eingehend die Producte der Einwirkung des entwässerten Baryumhydroxyds in der Wärme auf Cinnamylacrylsäure (Schmp. 165°), untersucht und auch die stereoisomere Allocinnamylacrylsäure (Schmp. 138°), der gleichen Behandlung unterworfen. Es wurde namentlich geprüft, ob bei der Einwirkung des Baryumhydroxyds neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen Phenylcyclobutadien, $C_{10}H_{10}$, und Diphenylcyclooctadien, $C_{20}H_{20}$, auch die isomeren, ungesättigten Kohlenwasserstoffe von Liebermann und Riiber, das Phenylbutadien, $C_{10}H_{10}$, und das Bisdiphenylbutadien, $C_{20}H_{20}$, entstehen. Andererseits haben wir zum Vergleich auch nach der Vorschrift von Liebermann und Riiber die Producte der Einwirkung des Chinolins auf die stereoisomeren Cinnamylacrylsäuren genauer untersucht, um festzustellen, ob neben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der genannten Forscher etwa auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe auftreten, welche mittels Baryumhydroxyd erhalten werden.

Die nähere Beschreibung dieser Versuche folgt im experimentellen Theile dieser Mittheilung, indess mögen die wesentlichsten Resultate der Untersuchung vorausgeschickt werden.

I. Kohlenwasserstoffe aus den Cinnamylacrylsäuren durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd.

Sowohl die Cinnamylacrylsäure (Schmp. 165°) wie die Allocinnamylacrylsäure (Schmp. 138°) liefern beim Erhitzen mit der dreifachen Menge entwässerten Baryumhydroxyds sowohl qualitativ wie quantitativ die gleichen Producte, nämlich die früher von dem Einen von uns¹⁾ bereits beschriebenen beiden gesättigten Kohlenwasserstoffe:

1. Phenylcyclobutadien, $C_6H_5.C_4H_5$ (aus 40 g der Säuren 2 g), krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen vom Schmp. 25° , dem Sdp. $120-122^{\circ}$ (bei 10 mm Druck), addirt kein Brom, wird von Permanganatlösung nicht angegriffen.

2. Diphenylcyclooctadien, $(C_6H_5)_2C_8H_{10}$, das Hauptproduct der Reaction (aus 40 g der Säuren 20 g), ist eine gelbgrüne, blau fluorescirende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, Sdp. $204-205^{\circ}$

¹⁾ Diese Berichte 35, 2137 [1902]. Die Angaben »50 mm« Zeile 15 von oben beruht auf einen Druckfehler.

bei 10 mm Druck, addirt kein Brom, wird von Permanganat nicht angegriffen.

In sehr kleinen Mengen, offenbar als Producte secundärer Reactionen, wurden aus der Allocinnamethylacrylsäure und Baryumhydroxyd noch zwei Kohlenwasserstoffe erhalten:

3. Phenylbutylen, $C_{10}H_{12}$, ein farbloses, leicht flüchtiges Oel vom Sdp. 73° bei 18 mm Druck, entfärbt Bromlösung unter Bildung eines flüssigen Bromids, ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem Phenylbutylen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, von Aronheim¹⁾ und dem Phenylbuten von Harries und de Osa²⁾.

4. Ein in Nadeln krystallisirender Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{10}$) α vom Schmp. 100° — 101° , Sdp. zwischen 155 und 165° (bei 16 mm Druck), Bromlösung nicht entfärbend.

II. Kohlenwasserstoffe aus den Cinnamethylacrylsäuren durch Erhitzen mit Chinolin.

Cinnamethylacrylsäure (Schmp. 165°) sowohl wie die stereoisomere Allosäure (Schmp. 138°), mit der gleichen Gewichtsmenge Chinolin rasch destillirt, ergaben nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche Brom addiren und durch Permanganatlösung sofort oxydirt werden:

1. Phenylbutadien, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$, (aus 60 g der Säuren 15 g). Die Eigenschaften desselben wurden übereinstimmend mit den Angaben von Liebermann und Riiber gefunden: Sdp. 90° — 92° (bei 16 mm Druck). Das Dibromid bildet Prismen vom Schmp. 94° , das Tetrabromid Nadeln vom Schmp. 147° ; Phenylbutadien wird durch Permanganat leicht oxydirt.

2. In kleinerer Menge (aus 60 g der Säuren etwa 3 g):

Diphenyl-dibutadien, $(C_6H_5)_2C_8H_{10}$, hellgelbes Oel vom Sdp. 217° — 220° bei 17 mm Druck, giebt ein bei 214° schmelzendes, nadelförmiges Tribromid, $C_{20}H_{18}Br_3$. Permanganat oxydirt den Kohlenwasserstoff leicht. Derselbe ist also durchaus verschieden von dem isomeren Diphenylcyclooctadien. Der Kohlenwasserstoff ist dagegen offenbar identisch mit dem von Liebermann und Riiber³⁾ kürzlich durch 3-stündiges Erhitzen des Phenylbutadiens auf 250° im Rohr erhaltenen, als Bisdiphenylbutadien bezeichneten Kohlenwasserstoff, der ebenfalls Brom addirt. Gesättigte Kohlenwasserstoffe wurden beim Erhitzen der Säuren mit Chinolin nicht erhalten.

¹⁾ Aronheim, Ann. d. Chem. 171, 225.

²⁾ Harries und de Osa, diese Berichte 36, 3000 [1903].

³⁾ Liebermann und Riiber, diese Berichte 35, 2697 [1902].

Experimenteller Theil.

Kohlenwasserstoffe aus Allocinnamylacrylsäure durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd.

Die Allocinnamylacrylsäure (Schmp. 138°) wurde anfangs nach der von Liebermann¹⁾ angegebenen Methode aus der von Stuart²⁾ dargestellten Cinnamylidenmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$, (Schmp. 208°) durch Erhitzen mit Chinolin auf 180° bereitet. Noch einfacher entsteht sie aus Zimmtaldehyd und Malonsäure mit Chinolin bei 130°. 40 g Allocinnamylacrylsäure wurden in der früher beschriebenen Weise mit 120 g entwässertem Baryumhydroxyd in schwer schmelzbaren Retorten der Destillation unterworfen. Das neben gasförmigen Producten entstandene flüssige Destillat war frei von unveränderter Säure und lieferte nach der Fractionirung die oben genannten Kohlenwasserstoffe.

Diphenyl-cyclooctadiën, $(C_6H_5)_2C_8H_{10}$.

Dieser als Hauptproduct der Einwirkung des Baryumhydroxyds auf die Allosäure erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte in allen seinen Eigenschaften sich identisch mit dem auf demselben Wege von dem Einen von uns aus der Cinnamylacrylsäure früher erhaltenen Kohlenwasserstoff. Er bildet ein blau fluorescirendes Oel, welches in einer Kältemischung sehr dickflüssig, aber nicht fest wird, vom Sdp. 204—206° bei 10 mm Druck. In Chloroform gelöstes Brom entfärbt er nicht, dagegen wirkt reines Brom auf den Kohlenwasserstoff direct unter Entwicklung von Bromwasserstoff heftig ein.

0.0952 g Sbst.: 0.3378 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1528 g Sbst.: 0.5206 g CO_2 , 0.1068 g H_2O .

$C_{20}H_{20}$. Ber. C 92.30, H 7.69.
Gef. » 92.87, 92.79, » 7.85, 7.83.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzollösung gaben Werthe zwischen 220—230.

Näher der Theorie (260 für $C_{20}H_{20}$) kommen die Bestimmungen in Naphtalinlösung.

0.3290 g Sbst., in 20.49 g Naphtalin gelöst, gaben $t = 0.465^\circ$.
0.1256 g » in 19.934 g » » » $t = 0.180^\circ$.
0.3214 g » in 19.934 g » » » $t = 0.450^\circ$.

$C_{20}H_{20}$. Ber. M 260. Gef. M 238.3, 241.5, 247.2.

¹⁾ Liebermann, diese Berichte 28, 1441 [1895].

²⁾ Stuart, Journ. chem. Soc. 49, 365.

Phenyl-cyclobutadien, $C_6H_5 \cdot C_4H_5$.

In kleiner Menge entsteht aus der Allosäure mit Baryumhydroxyd auch der früher als Phenylbutadien bezeichnete, aus der Cinnamylacrylsäure mit Baryt gewonnene Kohlenwasserstoff, welcher aus Aether in farblosen Blättchen vom Schmp. 25° und Sdp. 120 — 122° bei 10 mm Druck krystallisirt. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$. Auch dieser Kohlenwasserstoff entfärbt eine Lösung von Brom in Chloroform nicht.

0.1510 g Sbst.: 0.5120 g CO_2 , 0.1044 g H_2O .

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

Gef. » 92.47, » 7.73.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.4054 g Sbst., in 13.38 g Benzol gelöst, gaben die Depression $t = 1.055^\circ$.

$C_{10}H_{10}$. Ber. M 130. Gef. M 143.6.

Phenyl-butylene, $C_{10}H_{12}$.

Dieses Nebenproduct der Einwirkung des Baryumhydroxyds auf Allocinnamylacrylsäure ist ein stark lichtbrechendes Oel von aromatischem Geruch, Sdp. 73 — 75° bei 18 mm Druck, entfärbt Brom in Chloroformlösung, giebt ein flüssiges Bromid.

0.1004 g Sbst.: 0.3344 g CO_2 , 0.870 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 90.84, » 9.69.

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 0.1558 g Sbst., in 15.586 g Benzol gelöst, gaben eine Depression von 0.403° .

II. 0.1776 g » » 15.586 g » » » » » » • 0.457° .

$C_{10}H_{12}$ Ber. M 132. Gef. M 124, 123.6.

Dieses Phenylbutylen ist wahrscheinlich identisch mit dem von Aronheim¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid und Allyljodid dargestellten Phenylbutylen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (Sdp. 176 — 178°), welches ein flüssiges Dibromid, $C_{10}H_{12}Br_2$, liefert, sowie auch mit dem von Harries und de Osa²⁾ aus Benzalacetoxim dargestellten 1-Phenylbuten-(3), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (Sdp. 182 — 185° , uncorr., bei 747 mm, Sdp. 71° bei 12 mm Druck). Letzterer Kohlenwasserstoff entfärbt ebenfalls leicht Brom, liefert aber kein festes Bromid.

Isocyclobutadien, $(C_{10}H_{10})_x$.

Mit diesem Namen bezeichnen wir vorläufig einen in sehr kleiner Menge bei Destillation der Allosäure mit Baryumhydroxyd entstehenden Kohlenwasserstoff vom Schmp. 100 — 101° , Sdp. zwischen 155 — 165° (16 mm), in Nadeln krystallisirend.

¹⁾ Aronheim, Ann. d. Chem. 171, 225.

²⁾ Harries und de Osa, diese Berichte 36, 3000 [1903].

0.0996 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

(C₁₀H₁₀)_x. Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 92.20, » 7.76.

Zu einer Molekulargewichtsbestimmung reichte die kleine Menge Substanz nicht aus. Der Kohlenwasserstoff ist gesättigt, entfärbt Brom in Chloroformlösung nicht.

Kohlenwasserstoffe aus Allocinnamylacrylsäure durch Erhitzen mit Chinolin.

Während die beiden stereoisomeren Säuren beim Erhitzen mit Pyridin nur in sehr geringer Menge ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefern, entstehen die Letzteren sehr reichlich beim Erhitzen jener Säuren mit Chinolin. Die Allocinnamylacrylsäure lagert sich dabei über 200° in die Cinnamylacrylsäure (Schmp. 165°) um, sodass beide isomeren Säuren dieselben Kohlenwasserstoffe liefern.

40 g Allocinnamylacrylsäure wurden in einem Fractionirkolben mit 40 g Chinolin rasch destillirt. Zunächst geht im wesentlichen Chinolin über, dann folgen die Kohlenwasserstoffe, und es bleibt ein verhältnissmässig geringer Rückstand, während bei langsamer Destillation sowohl mehr Rückstand als auch mehr hochmolekulare Kohlenwasserstoffe entstehen. Das Destillat wird in Aether aufgenommen und zur Entfernung des Chinolins mit Salzsäure, zur Entfernung der unverändert in nicht unerheblicher Menge übergegangenen Säure mit Natriumcarbonat geschüttelt. Die vom Aether befreiten Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als ein Gemenge von Phenylbutadiën, C₁₀H₁₀ = C₆H₅.CH:CH.CH:CH₂, und einem Diphenyldibutadiën, C₂₀H₂₀. Bei rascher Destillation der Säure mit Chinolin ist der erstere, bei langsamer Destillation der letztere Kohlenwasserstoff vorherrschend¹⁾.

Die Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe wurden mit den von Liebermann und Riiber angegebenen, wie oben bereits erwähnt, im wesentlichen übereinstimmend gefunden.

Phenyl-butadiën, C₆H₅.CH:CH.CH:CH₂,

bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch, der an Styrol erinnert. Sdp. 90–92° bei 16 mm Druck.

¹⁾ Aus der Cinnamylacrylsäure wurde ausser den genannten Kohlenwasserstoffen in kleiner Menge noch ein aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 152° krystallisirender Körper gewonnen, welcher der Analyse zufolge ein Anhydrid von der Formel C₂₂H₁₈O₃ zu sein scheint.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 79.97, H 5.58.

Gef. » 80.05, » 5.66.

Ber. Mol.-Gew. 330. Gef. Mol.-Gew. 326.

0.1898 g Sbst.: 0.6392 g CO₂, 0.1348 g H₂O.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 91.85, » 7.94.

Das Phenylbutadiëndibromid, C₆H₅.CHBr.CH:CH.CH₂Br, wurde nach der Vorschrift von Riiber durch Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform zu der abgekühlten Lösung des Kohlenwasserstoffs in Chloroform dargestellt und in Uebereinstimmung mit den Angaben Riiber's aus Petroläther in Prismen vom Schmp. 94° erhalten.

0.3358 g gaben, im Silbertiegel mit Aetznatron und Salpeter geschmolzen, 0.4344 g AgBr.

C₁₀H₁₀Br₂. Ber. Br 55.14. Gef. Br 55.05.

Auch die Eigenschaften des nach den Angaben von Liebermann und Riiber dargestellten Tetrabromids, C₁₀H₁₀Br₄, welches aus Ligroin in kleinen Nadeln vom Schmp. 151° krystallisiert, bestätigten die Identität des Kohlenwasserstoffs mit Phenylbutadien.

Diphenyl-dibutadien, (C₆H₅)₂C₈H₁₀.

Aus den höher als das Phenylbutadien siedenden Theilen wurde ein bei 217—220° (bei 17 mm Druck) siedender Kohlenwasserstoff isoliert, der ein hellgelbes Oel darstellt, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Der Molekulargewichtsbestimmung und Analyse zu Folge besitzt er die Zusammensetzung C₂₀H₂₀.

0.3333 g Sbst.: 1.1198 g CO₂, 0.2340 g H₂O.

C₁₀H₁₀(C₂₀H₂₀). Ber. C 92.30 H 7.69.

Gef. » 91.63, » 7.85.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.3624 g Sbst., in 11.946 g Benzol gelöst, gaben eine Depression von 0.605°.

C₂₀H₂₀. Ber. M 260. Gef. M 251.

Versetzt man die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs mit einer Lösung von Brom in Chloroform, so scheidet sich ein krystallinisches Bromid aus, welches in Wasser und Petroläther schwer löslich, leicht löslich in heissem Benzol und heissem Chloroform ist und aus diesen Lösungsmitteln in Nadeln vom Schmp. 213—214° auskrystallisiert. Dasselbe ist ein Tribromid, C₂₀H₁₉Br₃.

0.3548 g Sbst.: 0.3988 g AgBr. — 0.2782 g Sbst.: 0.3182 g AgBr. — 0.1730 g Sbst.: 0.1962 g AgBr. — 0.1866 g Sbst.: 0.2106 g AgBr.

C₂₀H₁₉Br₃. Ber. Br 48.07. Gef. Br 47.83, 48.67, 48.26, 48.03.

Es wurde oben bereits dargelegt, dass der hier beschriebene Kohlenwasserstoff Diphenyldibutadien mit dem von Liebermann und Riiber¹⁾ durch Erhitzen des Phenylbutadiens auf 250° erhaltenen

¹⁾ Liebermann und Riiber, diese Berichte 35, 2696 [1902].

»Bisdiphenylbutadiën« wahrscheinlich identisch ist. Die genannten Forscher beschreiben Letzteren als ein dickflüssiges, farb- und geruchloses, nicht fluorescirendes Oel, welches unter 17 mm Druck bei 221° siedet, Brom addirt und von Kaliumpermanganatlösung angegriffen wird.

Die Bildung eines Tribromids aus dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$ ist zu erklären durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem zunächst gebildeten Tetrabromid, $C_{20}H_{20}Br_4$. Der Kohlenwasserstoff müsste dann zwei Doppelbindungen enthalten, aber in seiner Structur von dem gesättigten, isomeren Kohlenwasserstoff Diphenylcyclooctadiën, welchem die Formel $C_6H_5.C\dot{H}.CH:CH.C\dot{H}_2$ beigelegt wurde, durch $C_6H_5.C\dot{H}.CH:CH.C\dot{H}_2$ aus verschieden sein. Unter den verschiedenen Formeln, welche für das Diphenyldibutadiën in Betracht gezogen werden könnten, hat vielleicht die Auffassung desselben als ein



einige Wahrscheinlichkeit für sich, da die Derivate des Dihydrobenzols besonders leicht 4 Bromatome addiren und durch Permanganat sehr leicht oxydirt werden.

727 Carl Renz und K. Loew: Ueber α -Methyl-indol.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Nachdem die ²⁾Methyl-derivate des Indols durch E. Fischer's¹⁾ Synthese aus den aromatischen Hydrazinen leichter darstellbar wurden, sind deren Eigenschaften namentlich auch durch Fischer selbst²⁾ genauer studirt worden.

Wir haben die Einwirkung von verschiedenen Aldehyden der aromatischen und der Fett-Reihe, sowie von Säureanhydriden auf das α -Methylindol eingehender untersucht.

Condensationen von α -Methyl-indol mit Aldehyden.

α -Methyl-indol und Propionaldehyd.

2 Mol. α -Methylindol und 1 Mol. Propionaldehyd werden im Einschmelzrohr 5 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das feste, gelbe, krystalli-

¹⁾ Diese Berichte 19, 1563 [1886]. ²⁾ Ann. d. Chem. 242, 372.