

*1-Phenyl-3-methyl-buten-(2)-ozonid.*

Nach derselben Methode ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit der Kohlenwasserstoff  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$ , welchen wir ebenfalls von Aug. Klages erhalten haben, oxydirt worden. Er ergab dabei ebenfalls ein farbloses, zähflüssiges Oel, dessen Eigenschaften denjenigen des Ersteren vollständig gleichen.

0.1599 g Subst.: 0.414 g  $CO_2$ , 0.1037 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_3$ . Ber. C 68.0, H 7.2.

Gef. » 70.6, » 7.2.

$C_{11}H_{14}O_2$ . Ber. C 74.11. Gef. H 7.92.

Die Resultate der Untersuchung über die Einwirkung des Ozons auf den Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{14}$  bei Gegenwart von Wasser sind Hrn. Klages zur Verfügung gestellt worden.

**130. C. Harries und Richard Weil:**  
**Ueber 2.6-Dimethyl-heptadiën-2.5-diozonid.**

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

*I. Synthese des 2.6-Dimethyl-heptadiëns-(2.5).*

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche, das Verhalten eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit zwei doppelten Bindungen gegenüber Ozon zu studiren, stellten wir uns das Dimethylheptadiën nach dem Grignard'schen Verfahren dar. Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Methylheptenon entsteht das *2.6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6)*:  
 $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \quad \triangleright \quad (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .  
 Dieser tertiäre Alkohol liefert mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure ein Dibromid, welches nach der von A. Klages<sup>1)</sup> empfohlenen Methode durch Pyridin in das Dimethylheptadiën umgewandelt wird.

*2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6).*

5 g Magnesiumband werden mit 120 g absol. Aether übergossen, worauf 30.3 g Methyljodid zugegeben werden. Wenn die Reaction vorüber ist, erwärmt man 1 Stunde auf dem Wasserbade und fügt 20 g Methylheptenon hinzu. Nach einhalbstündigem Erwärmen giesst man das Ganze vorsichtig auf 120 g 50-procentiger Essigsäure, nimmt mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2649 [1902].

Aether auf und neutralisirt den abgehobenen Aether mit Natriumbicarbonat und Wasser. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein schwach gelbes Oel vom Sdp. 73–75° unter 10.5 mm Druck. Ausbeute 20 g.

0.1911 g Sbst.: 0.5292 g CO<sub>2</sub>, 0.2179 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 75.98, H 12.76.

Gef. » 75.53, » 12.75.

$\Delta_{20}^{\circ} = 0.85496$ ,  $n_{D_{20}^{\circ}} = 1.45062$ .

Molekularrefraction ber.  $[\bar{r}]_{20}^{\circ} 44.65$ , gef. 44.72.

#### 2.6-Dimethyl-2.6-dibrom-heptan.

20 g Dimethylheptenol werden in der doppelten molekularen Menge Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte gelöst, wobei sich alsbald ein fester, krystallinischer Körper ausscheidet. Derselbe kann direct abfiltrirt und mit Wasser zur Reinigung gewaschen werden. Ausbeute 36 g. Er krystallisirt aus abgekühltem Methylalkohol in langen Nadeln vom Schmp. 35°. Beim Trocknen im Vacuumexsiccator verliert er stets etwas Bromwasserstoff. Man sieht aber aus den Analysen genau, dass das Dimethylheptenol mit zwei Molekülen Bromwasserstoff reagirt hat.

0.1457 g Sbst.: 0.2004 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O. — 0.1059 g Sbst.: 0.1409 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 37.71, H 6.31, Br 55.94.

Gef. » 37.51, » 6.23, » 56.62.

#### 2.6-Dimethyl-heptadiën-(2.5).

Kocht man dieses Dibromid mit der 5-fachen Menge wasserfreien Pyridins eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, so wird aller Bromwasserstoff abgespalten. Zur Isolirung des Kohlenwasserstoffs wird auf eisgekühlte, fünfprocentige Schwefelsäure gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein angenehm blumenartig riechendes, farbloses Liquidum, welches erst über Magnesiumsulfat getrocknet und dann über Natrium destillirt wird. Der Siedepunkt liegt bei 140—142°; die Ausbeute beträgt 60 pCt.

0.0949 g Sbst.: 0.2993 g CO<sub>2</sub>, 0.1096 g H<sub>2</sub>O. — 0.0999 g Sbst.: 0.3164 g CO<sub>2</sub>, 0.1148 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 87.01, H 12.99.

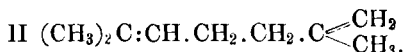
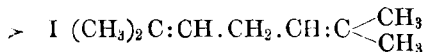
Gef. » 86.01, 86.38, » 12.92, 12.57.

$\Delta_{22}^{\circ} = 0.7626$ ,  $n_{D_{22}^{\circ}} = 1.44361$ .

Molekularrefraction ber.  $[\bar{r}]_{22}^{\circ} 42.81$ , gef. 43.16.

Der Kohlenwasserstoff färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht und giebt mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure das vorher be-

schriebene feste Dibromhydrat (Schmp. 35<sup>o</sup>) zurück; er bildet kein krystallisirendes Nitrosat und Tetrabromid. Für seine Constitution liegen nach der Entstehung aus Methylheptenon zunächst zwei Möglichkeiten vor:



Wir prüften, um diese Frage zu untersuchen, das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegenüber Ozon bei Gegenwart von Wasser. Das Dimethylheptadiën geht dabei zum grösseren Theil in Lösung, zum kleineren Theil bildet sich ein weisser, fester Körper. Die Lösung reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, es ist also die Aldehydspaltung vor sich gegangen. Nach I müssten Malondialdehyd und Aceton, nach II Lävulinaldehyd, Aceton und Formaldehyd entstehen. Lävulinaldehyd ist nun mit der Pyrrolprobe sehr leicht zu identificiren. Wir konnten dieselbe aber höchstens in Spuren erhalten. Constitution II liegt also bestimmt nicht vor. Wahrscheinlich wird Malondialdehyd gebildet, den man bis jetzt noch schwer nachweisen kann. Darüber sollen weitere Untersuchungen folgen.

#### *2.6-Dimethylheptadiën-(2.5)-diozonid.*

Nummehr liessen wir Ozon auf den Kohlenwasserstoff bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit unter Einleiten von Kohlensäure und starker Kühlung einwirken. 2 g wurden nach 2 Stunden vollständig in einen sehr zähen, krystallhellen Syrup umgewandelt, welcher ähnliche Eigenschaften, wie die in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Ozonide aufwies, nur intensiver stechend riecht, stärker als diese explodirt und stärker oxydirt. Der Syrup giebt an sich nicht die Wasserstoffsuperoxydreaction, wohl aber beim schwachen Erwärmen mit Wasser oder bei eintägigem Stehen mit Wasser in der Kälte. Die Ausbeute an dem Diozonid wäre wohl quantitativ, wenn nicht ein Theil des Kohlenwasserstoffs durch den Ozonstrom mitgerissen würde. Seine Lösung in Eisessig entfärbt nicht Brom, daraus geht schon hervor, dass beide doppelte Bindungen mit dem Ozon reagirt haben. Die Analyse, deren Ausführung ein Kunststück bedeutet, bestätigt dies. Die Substanz wurde vorher 24 Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.2079 g Sbst.: 0.3829 g CO<sub>2</sub>, 0.1432 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 49.1, H 7.3.

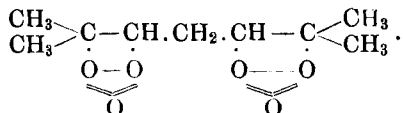
Gef. » 50.2, » 7.7.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.4, H 8.5.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat.

Benzol 25.4. Sbst. 0.2265. Depression 0.16. Mol. ber. 220, gef. 278.

Wir geben dieser Verbindung vorläufig folgende Formel:

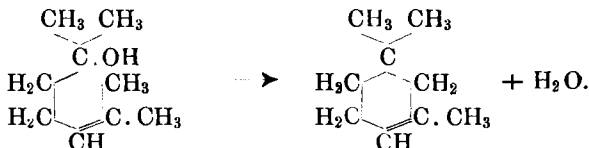


Auf die physikalischen Eigenschaften soll später noch zurückgekommen werden.

## II. Synthese des $\alpha$ -Cyclogeraniols. [1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)].

Aus dem 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6) kann durch Wasserabspaltung auch ein anderer Kohlenwasserstoff leicht gewonnen werden, wenn man nicht wie vorher beschrieben verfährt, sondern diesen tertiären Alkohol mit wässriger Phosphorsäure kocht. Der Kohlenwasserstoff, welcher dann entsteht, ist identisch mit dem Cyclogeraniol von Tiemann<sup>1)</sup>.

Der Vorgang ist wohl folgendermaassen zu erklären:



Da das Methylheptenon durch Synthese zugänglich ist, so stellt seine Ueberführung in  $\alpha$ -Cyclogeraniol eine Totalsynthese der letzteren Verbindung dar. Die Gegenwart von  $\beta$ -Cyclogeraniol wurde bisher nicht nachgewiesen.

### $\alpha$ -Cyclogeraniol.

10 g Dimethylheptenol werden mit einem grossen Ueberschuss an geschmolzener Phosphorsäure übergossen. Unter Erwärmung färbt sich das Gemisch roth und wird darauf noch ca. 15 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Darauf wird bei umgelegtem Kühler im Kohlensäurestrom destillirt, worauf mit Wasser ein gelbes Oel übergeht, welches, abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet, bei 138—142° unter 735 mm Druck siedet. Es bildet ein schwach nach Cymol riechendes, farbloses Liquidum, welches sich mit concentrirter Schwefel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2227 [1893]; 31, 881 [1898]; 33, 3711 [1900].

säure zum Unterschied von dem isomeren Dimethylheptadien roth färbt. Ausbeute 7 g.

Zur Analyse wurde das Oel über Natrium destillirt.

0.1964 g Sbst.: 0.6255 g CO<sub>2</sub>, 0.2296 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 87.01, H 12.99.

Gef. » 86.86, » 13.07.

$\Delta^{21.5^\circ} = 0.7911$ ;  $n_{D_{21.5^\circ}} = 1.44612$ .

Diese Constanten stimmen mit den für Cyclogeraniolen ermittelten überein, denn Tiemann giebt an: Sdp. 139–141°,  $\Delta_{\frac{26}{4}} = 0.7981$ ;  $n_{D_{20^\circ}} = 1.4453$ . O. Wallach<sup>1)</sup> hat nun gezeigt, dass das  $\alpha$ -Cyclogeraniolen ein Nitrosat, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, vom Schmp. 102–104° bildet, welches sich zur Identificirung dieses Kohlenwasserstoffs gut eignet. In der That liefert unser Präparat, nach den Angaben von Wallach behandelt, das Nitrosat vom Schmp. 103°, sodass kein Zweifel über die Identität der beiden Verbindungen bestehen kann. Es sei noch auf den Unterschied der specifischen Gewichte des Cyclogeraniolens und des isomeren Dimethylheptadiens aufmerksam gemacht.

#### Oxydation des Cyclogeraniolens mit Ozon.

Das Cyclogeraniolen liefert, bei Gegenwart von Wasser mit Ozon behandelt, ein dickes Oel, anscheinend ein Ozonid; eine Aldehydspaltung konnte kaum constatirt werden. Wie schon bei anderen cyclischen Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde, scheint die Doppelbindung im Kern nur schwer von Ozon gespalten zu werden. Leitet man Ozon in Cyclogeraniolen bei peinlichem Ausschluss von Wasser unter starker Kühlung, wie vorher angegeben wurde, so erhält man das Ozonid in besserer Ausbeute. Es bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel von erstickendem Geruch.

Zur Analyse wurde das Oel im Vacuumexsiccator 24 Stunden getrocknet.

0.1827 g Sbst.: 0.3818 g CO<sub>2</sub>, 0.137 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.4, H 8.5.

Gef. » 57.4, » 8.6.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. » 62.8, » 9.3.

Es sind also nicht drei, sondern vier Sauerstoffatome eingetreten.

Spec. Gewicht:  $\Delta_{17^\circ} = 1.0983$ ;  $n_{D_{17^\circ}} = 1.46509$ . Die Molekularrefraction berechnet sich für Carbonylsauerstoff zu 48.47, für Aethersauerstoff zu 46.05, während 47.33 gefunden wurde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 324, 102 [1902].

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat. Benzol 28.3 g. Depression 0.16. Sbst. 0.3082 g.

Mol.-Gew. ber. einfach 188, doppelt 376. Gef. 346.

Beim Sieden im Vacuum nimmt das Ozonid wahrscheinlich die einfache Molekulargröße an; denn es destillirt ohne weitergehende Zersetzung bei 80—100° unter 10 mm Druck, es wird aber dünnflüssiger.

0.0949 g der destillirten Sbst.: 0.1974 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.4, H 8.5.

Gef. » 56.7, » 9.6.

Das Oxydationsproduct des Cyclogeraniolens hat genau die gleichen Eigenschaften wie die anderen Ozonide; es verpufft beim schnellen Erhitzen, zersetzt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Verkohlungs explosionsartig, entfärbt Indigolösung, macht Jod aus Jodkalium frei und bildet beim Kochen mit Wasser Wasserstoffsperoxyd. Ueber die Constitution können wir vorläufig nichts Näheres sagen; vielleicht ist bei der Einwirkung des Ozons auf das Cyclogeraniolen eine Ringaufspaltung erfolgt, wodurch die Aufnahme von 4 Sauerstoffatomen erklärt werden würde. Man kann dieses Product vorläufig nicht zur Interpretation der Wirkungsweise des Ozons mit heranziehen.

Der Eine von uns (Harries) hat im Anschluss an diese Untersuchungen die Oxydation des Parakautschuks mit Ozon studirt. Dabei hat sich gezeigt, dass der Kautschuk sich ganz ähnlich wie das Dimethylheptadien gegenüber Ozon verhält. Ueber die Resultate wird bald berichtet werden.

### 131. A. E. Tschitschibabin: Ueber den Hexahydro-*m*-toluylaldehyd.

(Eingegangen am 19. Februar 1904.)

In Anbetracht der Aufmerksamkeit, welcher sich jetzt die Verbindungen der Polymethylenreihe von seiten der Chemiker erfreuen, war es von Interesse zu untersuchen, ob auch Aldehyde dieser Klasse, von welchen bis jetzt nur wenige Repräsentanten bekannt sind, nach der von mir unlängst beschriebenen Methode<sup>1)</sup> darstellbar sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 186 [1904]; Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 35, 1284 [1903]. Siehe auch die schon nach meiner ersten Mittheilung erschienene Abhandlung von F. Bodroux, Synthese der aromatischen Aldehyde, Compt. rend. 138, 92.