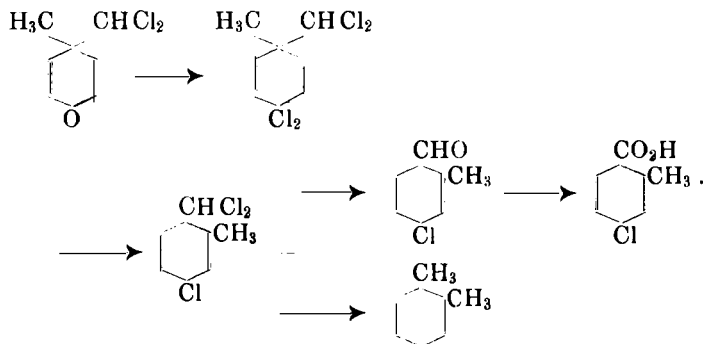


daraus, dass bei der Umwandlung der gechlorten hydroaromatischen Verbindung in das Benzolderivat das Methyl seinen Platz vertauscht und die besprochenen Reactionen sich durch folgende Formelreihe wiedergeben lassen:



In diesem Fall verhält sich somit das hydroaromatische Keton ähnlich den Chinolen, die durch den gleichen Platzwechsel eines Methyls mit derselben Leichtigkeit in echte Benzolderivate übergehen.

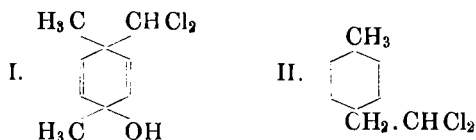
Greifswald, Chemisches Institut.

293. K. Auwers: Ueber die Umwandlung hydroaromatischer

Alkohole vom Typus $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \quad \text{CHCl}_2 \end{array}$ in Benzolderivate.

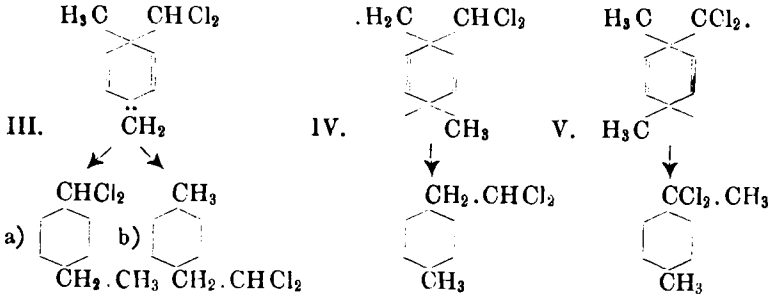
(Eingeg. am 4. April 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

In Gemeinschaft mit G. Keil habe ich gezeigt,¹⁾ dass der Alkohol von der Formel I sehr leicht Wasser abspaltet und dabei gleichzeitig, oder unter Bildung eines wenig beständigen Zwischenproductes, in das Chlorid II übergeht.



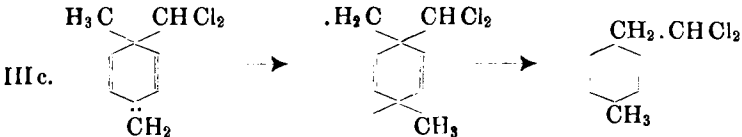
¹⁾ Diese Berichte 36, 1861, 3902 [1903].

Ueber die verschiedenen Möglichkeiten der Wasserabspaltung und Atomverschiebung, die ursprünglich in Betracht kamen, giebt das folgende Schema einen Ueberblick:

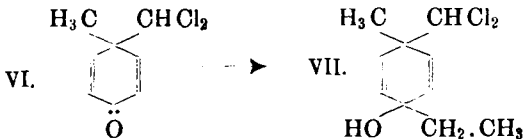


Aus der sicher festgestellten Constitution des Endproducts ergab sich, dass die Vorgänge IIIa und V ausgeschlossen sind; es blieb also noch die Frage zu lösen, ob sich der Process nach dem Schema IIIb oder IV vollzieht.

Allerdings wird dabei angenommen, dass nach der Wasserabspaltung in jedem Fall die einfachste, sich direct ergebende Umformung des Moleküls stattfindet. Sobald man dagegen die Möglichkeit zulässt, dass gleichzeitig auch einzelne Wasserstoffatome ihren Platz wechseln, sind natürlich noch weitere Arten des Reactionsverlaufes denkbar. So kann man beispielsweise die Entstehung des fraglichen Chlorids aus dem Zwischenproduct III auch in folgender Weise ableiten:



Eine Entscheidung konnte von dem Studium homologer Alkohole erhofft werden, und ich habe daher schon vor geraumer Zeit zusammen mit Hrn. Keil aus dem bekannten Keton VI nach der Grignard'schen Methode den äthylirten Alkohol VII



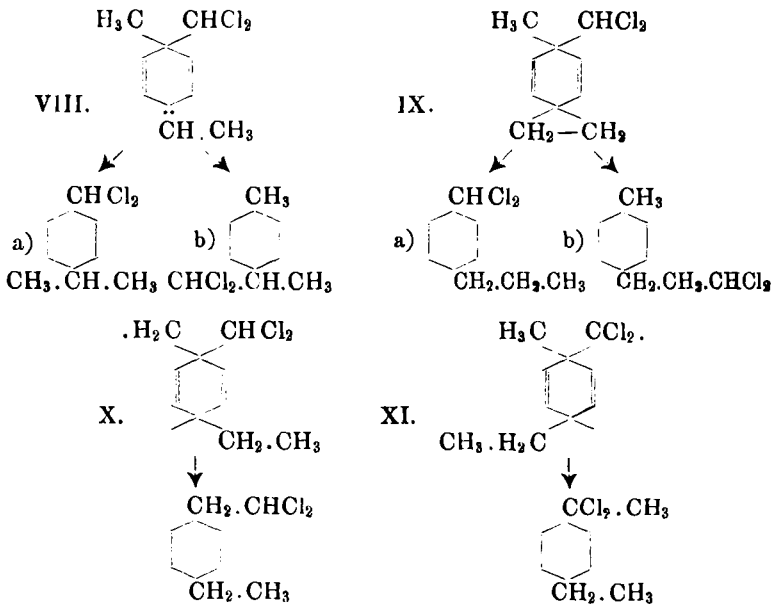
dargestellt und seine Umwandlungsproducte untersucht.

Unsere gemeinsame Arbeit konnte nicht zum Abschluss gebracht werden, da sie sich in Folge unerklärlicher Widersprüche in die Länge zog, und Hr. Keil, dem ich für seine hervorragend thatkräftige und

gewandte Unterstützung meinen wärmsten Dank sage, durch seinen Uebertritt in die Technik an weiterer Btheiligung verhindert war.

Im letzten Winter habe ich gemeinsam mit Hrn. M. Hessenland die Untersuchung wieder aufgenommen und sie zwar noch nicht völlig bis zu dem gewünschten Ziele, aber doch, dank seiner eifrigen Mitarbeit, einen erheblichen Schritt weitergeführt.

Ich stelle zunächst wieder die sich unter den einfachsten Annahmen ergebenden verschiedenen Möglichkeiten für die Umwandlung des oben erwähnten Alkohols in ein aromatisches Chlorid zusammen



Rechnet man wieder damit, dass ausserdem eine Verschiebung einzelner Wasserstoffatome eintreten kann, so gelangt man, wenn man von ganz unwahrscheinlichen Umlagerungen absieht, in jedem Falle zu einer der letzten beiden Formeln für das Endproduct; nach dem oben unter IIIc gegebenen Beispiel braucht dies nicht im Einzelnen ausgeführt zu werden.

Erwies sich somit das aromatische Chlorid als ein Derivat des *p*-Diäthylbenzols, so war ein sicherer Einblick in den Verlauf der Reaction nicht gewonnen; leitete es sich dagegen vom *p*-Methyl-*n*-propylbenzol oder *p*-Methyl-*i*-propylbenzol ab, so liess sich daraus ein Schluss auf die Constitution des Zwischenproducts und auf den Mechanismus des gesammten Processes ziehen.

Da der äthylirte Alkohol noch unbeständiger ist als sein niedrigeres Homologe, so haben wir bis jetzt nur einmal eine kleine Menge in festem Zustand isolirt, um den Körper kennen zu lernen; im übrigen wurde jedes Mal das nach der Grignard'schen Synthese erhaltene, flüssige Rohproduct ohne weiteres auf Chlorid verarbeitet.

Dieser Körper von der empirischen Formel $C_{11}H_{12}Cl_2$, stellt wie das früher beschriebene Homologe $C_9H_{10}Cl_2$ ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel dar, das unter 30 mm Druck bei $143-145^\circ$ siedet und seiner Molekularrefraction zufolge 3 Doppelbindungen enthält.

Die Reduction dieser Verbindung mit Natrium und Alkohol führte in guter Ausbeute zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, dessen physikalische Constanten am besten zu denen des Cymols stimmten. Da aber die fraglichen Werthe beim *p*-Methyl-*n*-propylbenzol und beim *p*-Diäthylbenzol ziemlich ähnlich sind, wurde die Identität des Kohlenwasserstoffs auf chemischem Wege festgestellt.

Zunächst wurde er nach der Methode von Bodroux in Gegenwart von Aluminiumbromid unter Eiskühlung bromirt. Das in glatter Reaction entstandene Product erwies sich zufolge Analyse und Vergleich mit zwei aus Toluol und Cymol von bekannter Herkunft dargestellten Präparaten als Pentabromtoluol.

Darnach war das Vorliegen von Diäthylbenzol ausgeschlossen; der Kohlenwasserstoff konnte nur eins der beiden *p*-Methylpropylbenzole sein, die nach den von Bodroux¹⁾ aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten bei der angegebenen Art der Bromirung beide die längere Seitenkette abspalten mussten.

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte leicht durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat erbracht werden. Es entstand eine Säure vom Schmp. $155-157^\circ$, die alle Eigenschaften der Oxycuminsäure, $CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$, besass, so vor allem beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die *p*-Isopropenylbenzoësäure, $CO_2H.C_6H_4.C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, und deren hochschmelzendes Polymerisationsproduct überging. Auch in diesem Fall wurden überdies die entsprechenden Präparate aus Cymol für den unmittelbaren Vergleich dargestellt.

Damit war der fragliche Kohlenwasserstoff mit aller Schärfe als Cymol erkannt. Daraus folgt aber, dass bei der Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol sich zuerst das unter VIII. aufgeführte Zwischenproduct mit semicyclischer Doppelbindung bildet. Zu entscheiden blieb noch, ob bei dessen Umlagerung zum Benzolderivat das Methyl oder das Dichlormethyl wandert.

¹⁾ Bull. Soc. chim. [3] 19, 888 [1898].

Zur Lösung dieser Frage wurde der in dem analogen Falle mit Erfolg betretene Weg wieder benutzt, d. h. das aromatische Chlorid mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydirt. War die Verbindung durch einen Platzwechsel des Methyls entstanden (VIIIa), so war als Oxydationsproduct mit grosser Wahrscheinlichkeit 1.1'-Dichlor-*p*-toluylsäure, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, oder Terephtalsäure zu erwarten. Hatte sich dagegen der gechlorte Substituent an den Aethylidenrest angelagert (VIIIb), so konnte *p*-Toluylsäure, oder, was nach den früheren Erfahrungen eher anzunehmen war, eine Dichlorcuminsäure von der Formel $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CHCl}_2) \cdot \text{CH}_3$ entstehen.

Die Oxydation verlief weniger glatt als die des niedrigeren Homologen, lieferte jedoch in leidlicher Ausbeute eine chlorhaltige Säure vom Schmp. $113-114^\circ$, deren Chlorgehalt scharf auf die Formel der zuletzt angeführten Verbindung stimmte. Wie in dem früheren Beispiel ¹⁾ hatten also die Chloratome die längere Seitenkette vor der Oxydation geschützt. Der Versuch, diesen Körper zur Cuminsäure zu reduciren, ist uns leider vorläufig nicht geglückt, denn wir erhielten ein Säuregemisch, das vorwiegend aus einer ungesättigten Substanz zu bestehen schien, sich aber nicht vollständig in seine Bestandtheile zerlegen liess, da uns für diesen ersten Reducionsversuch nur 1 g der gechlorten Säure zu Gebote stand. Indessen beweist schon die Thatsache, dass das Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ zu einer Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ oxydirt wird, an sich zur Genüge, dass ihm die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CHCl}_2) \cdot \text{CH}_3$ (VIIIb) zukommen muss.

Diesem ersten Beweise reihen sich zudem weitere an.

Ein Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$, das sich glatt zu Cymol reduciren lässt und durch Umlagerung eines Körpers entstanden ist, dessen beide Chloratome sicher an einem Kohlenstoffatom haften, kann ausser der eben erwähnten Formel nur die Constitution des *p*-Isopropylbenzalchlorids (VIIIa) besitzen. Dieser zweite Körper ist aber bekannt, denn er ist von Cahours ²⁾ und Sieveking ³⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cuminol dargestellt worden. Nach Angabe von Cahours ⁴⁾ wird dieses Chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperatur, wie nicht anders zu erwarten, in Cuminol zurückverwandelt. Unser Chlorid liefert unter diesen Umständen gleichfalls einen Aldehyd, der aber gänzlich verschieden vom Cuminol ist, denn sein Semicarbazon schmilzt constant bei $157-159^\circ$, während der Schmelzpunkt des Cuminolsemicarbazons von Walbaum und Hüthig ⁵⁾

¹⁾ Diese Berichte 36, 3903 [1903]. ²⁾ Ann. d. Chem. 70, 44 [1849].

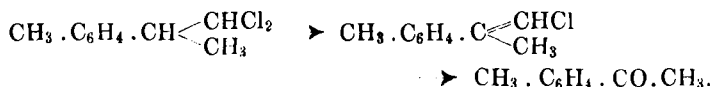
³⁾ Ann. d. Chem. 106, 258 [1858]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. Spl. 2, 311 [1862].

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 55 [1902].

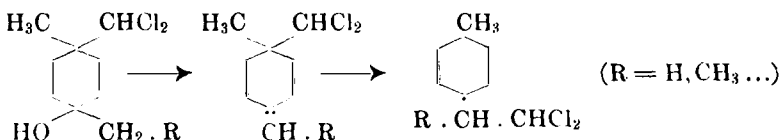
zu 201—202° angegeben wird. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 203—204°, wenn langsam, bei 210—211°, wenn rasch erhitzt wurde.

Ganz klar ergibt sich endlich die Constitution unseres Chlorids aus folgenden Versuchen: Während das *p*-Isopropylbenzalchlorid auch unter der Einwirkung von alkoholischem Kali nach Cahours in Cumminol übergeht, spaltet die isomere Verbindung bei der Behandlung mit dem gleichen Agens ein Molekül Salzsäure ab und geht in ein Oel über, das den Charakter eines gechlorten Styrols besitzt. Oxydirt man diese Substanz in wässrigem Aceton mit Kaliumpermanganat, so entsteht ein chlorfreies, flüssiges Keton, das nichts anderes als *p*-Methyl-acetophenon ist. Nachgewiesen wurde die Identität durch Darstellung der Semicarbazone des Oxydationsproductes und eines Vergleichspräparates: beide schmolzen für sich und gemischt bei 205°.

Die Umwandlung des Chlorids bei diesen Versuchen entspricht also den Formelbildern:



Hält man an der zu Anfang gemachten Annahme fest, dass der Uebergang des durch Wasseraustritt aus dem Alkohol primär entstandenen Zwischenproductes in ein Benzolderivat jedesmal durch die denkbar einfachste Atomverschiebung zu Stande kommt, so gelangt man auf Grund der mitgetheilten Beobachtungen zu dem Schluss, dass der Reactionsverlauf dem allgemeinen Schema:

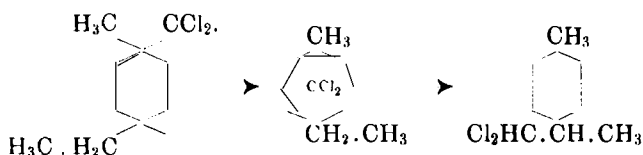


entspricht.

Indessen kann die eben entwickelte, einfachste Auffassung des Vorganges doch nicht als bewiesen hingestellt werden, da sich gewisse Bedenken gegen sie erheben lassen und möglicher Weise entgegen der Voraussetzung bei dem Umlagerungsprocess nicht die nächst liegenden, sondern verwickeltere Veränderungen im Molekül stattfinden. Der beschränkte Raum verbietet, auf diese Verhältnisse hier näher einzugehen; bemerkt sei nur, dass jeder Versuch, die Entstehung des Chlorids $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{CHCl}_2) \cdot \text{CH}_3$ aus dem äthylirten Alkohol ohne eine Ortsveränderung des Dichlormethyls zu erklären, zu durchaus willkürlichen und gewaltsamen Constructionen führt, die nicht ernstlich in Frage kommen können. Es giebt jedoch für die Bildung der gechlorten Isopropylgruppe neben dem bisher allein in

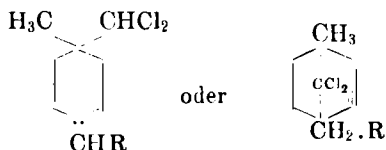
Betracht gezogenen Schema VIIIb noch eine zweite, allerdings etwas complicirtere, aber doch beachtenswerthe Möglichkeit, die noch kurz erörtert werden muss.

Spaltet der äthylirte Alkohol nicht nach Schema VIII, sondern nach XI Wasser ab, so braucht das entstandene Product nicht nothwendiger Weise, wie oben angenommen, durch Umformung der *gem*-Gruppe in ein Derivat des Diäthylbenzols überzugehen; es kann vielmehr unter gegenseitiger Absättigung der frei gewordenen Valenzen zunächst eine bicyclische Verbindung entstehen, die sich gegebenenfalls unter Sprengung der Brücke in das Cymolderivat umlagern könnte:



Nimmt man an, dass das Wasserstoffatom des Dichlormethyls in Folge der Nähe der beiden Chloratome besonders reactionsfähig ist, so würde sich daraus erklären, warum diese Alkohole im Gegensatz zu den in mancher Hinsicht nahe verwandten Chinolen so leicht Wasser abspalten, und ferner, warum gerade diese schwerere Gruppe, und nicht das Methyl seinen ursprünglichen Platz verlässt, während bei der in der vorhergehenden Mittheilung besprochenen Reaction das Umgekehrte der Fall ist. Auch erscheint nach dieser Auffassung des Vorgangs das Auftauchen des chlorhaltigen Radicals in der para-ständigen Seitenkette weniger überraschend, da die letzte Phase des Processes in der bekannten Bildung von monocyclischen Isopropylverbindungen aus bicyclischen Systemen eine, wenn auch nur entfernte Analogie besitzen würde.

Eine Entscheidung zwischen beiden Erklärungsversuchen ist ersichtlich nur dann möglich, wenn man die hypothetischen Zwischenproducte



soliren und ihre Constitution bestimmen kann. Wider Erwarten ist das Erstere gelungen und damit auch die Hoffnung auf Lösung der zweiten Frage und damit des gesammten Problems gegeben.

Schon bei dem Studium des methylyrten Alkohols war es aufgefallen, dass regelmässig bei der Reinigung des rohen, durch Zer-

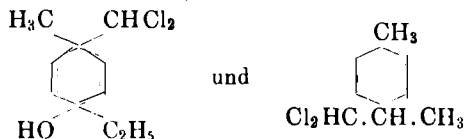
setzung des Alkohols entstandenen öligen Chlorids zu Beginn der Destillation ein plötzliches Aufsieden stattfand, das bald mehr, bald weniger heftig war. Anfänglich glaubte man diese Erscheinung darauf zurückführen zu sollen, dass das rohe Chlorid noch wechselnde Mengen unzersetzten Alkohols enthalte, der beim Erhitzen Wasser abspalte. Bei näherer Untersuchung stellte es sich jedoch heraus, dass das Aufkochen von der Umlagerung des primären Productes der Wasserabspaltung in das Benzolderivat herrühre, denn dieser Process ist mit einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden. Taucht man z. B. ein Röhrchen mit einer kleinen Menge — etwa 0.5 ccm — eines solchen labilen Zwischenproductes in eine auf 100° erwärmte Flüssigkeit, so steigt nach wenigen Secunden die Temperatur im Innern des Röhrchens plötzlich auf 200° und darüber; bei Ausföhrung des Versuchs mit grösseren Mengen geräth das Oel ins Sieden — ein Zeichen dafür, dass die Erhitzung die Grenze von etwa 250° überschritten hat.

Es sind bereits mehrere dieser Verbindungen in reinem Zustand dargestellt und analysirt worden; auch ist ein Theil der physikalischen Constanten bestimmt worden. Ueber die Reindarstellung dieser Körper und ihre Eigenschaften soll jedoch erst später berichtet werden, wenn die nach verschiedenen Richtungen eingeleiteten Versuche weiter fortgeschritten sind und sich ein sicheres Urtheil über die Constitution dieser Substanzen fällen lässt. Namentlich eine gründliche physikalisch-chemische Untersuchung dieser labilen Isomeren echter Benzolderivate wird von besonderem Interesse sein.

Ich gebe daher im Folgenden das der Hauptsache nach gemeinsam mit Hrn. Hessenland gesammelte experimentelle Material nur soweit, als es sich auf den besprochenen äthylirten Alkohol und die aus ihm entstehende aromatische Verbindung bezieht.

Experimentelles.

1-Aethyl 4-methyl-4-dichlormethyl-1-oxyl-dihydrobenzol und 1².1²-Dichlorisopropyl-4-methylbenzol,



Für die Ueberföhrung des aus *p*-Kresol, Chloroform und Alkali entstehenden Ketons in das 1,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxyl-dihydrobenzol mit Hölfe der Grignard'schen Reaction haben Keil und ich früher ¹⁾ eine Vorschrift gegeben, nach der im günstigsten Falle noch

¹⁾ Diese Berichte 36, 1868 [1903].

nicht ganz 40 pCt. der Theorie an jenem tertiären Alkohol gewonnen wurden. Noch ungünstiger stellten sich die Ausbeuten bei der Darstellung verschiedener homologer Alkohole. Zahlreiche Versuche von Hrn. Keil haben nun gelehrt, dass es sich in der Regel empfiehlt, erstens nicht wie früher äquimolekulare Mengen von Keton und Magnesiumjodalkyl auf einander einwirken zu lassen, sondern von letzterem die doppelte Menge anzuwenden, zweitens aber vor allem die Reaction in concentrirter Lösung möglichst rasch durchzuführen und sofort nach beendigtem Eintragen des Ketons das Reactionsproduct mit Wasser zu zersetzen. Man vermeidet auf diese Weise, dass sich während der Reaction Krystalle des magnesiumhaltigen Anlagerungsproductes ausscheiden und noch unangegriffenes Keton umhüllen, wodurch in erster Linie die früheren unbefriedigenden Ausbeuten bedingt worden sind. Nach dem abgeänderten Verfahren lassen sich vielfach die Ketone annähernd quantitativ in die verschiedenen Alkohole überführen.

Zur Gewinnung der in der Ueberschrift genannten Körper bringt man 4.8 g Magnesiumspähne mit 35.2 g Jodäthyl und wenig Aether unter schliesslichem Erwärmen in Reaction und fügt dann schnell eine Lösung von 19 g Keton in etwa 300 cem trockenem Aether in grösseren Theilen hinzu. Die klare Flüssigkeit wird sofort mit ungefähr 400 cem Wasser und 10 cem verdünnter Essigsäure durchgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Sodalösung behandelt, bis sie nicht mehr sauer reagirt, und dann filtrirt.

Will man aus dieser Lösung den Alkohol isoliren, so trocknet man sie über geglühtem Natriumsulfat, saugt den Aether in der Kälte unter stark vermindertem Druck ab, verdünnt das hinterbleibende Oel mit etwa dem doppelten Volumen niedrig siedenden Petroläthers und lässt diese Lösung bei ungefähr 0° langsam eindunsten. Nach 1—2 Tagen scheiden sich wasserhelle, derbe Prismen aus, die den gewünschten Alkohol darstellen.

Wir haben, wie bemerkt, bisher nur ein Mal eine kleine Menge dieses Körpers isolirt. Das Präparat schmolz bei 45—50° und stellte, nach den neuerdings bei dem niedrigeren Homologen gemachten Erfahrungen zu urtheilen, vermuthlich ein Gemisch der beiden möglichen stereoisomeren Formen des Alkohols dar. Mit der näheren Prüfung dieser Frage bei verschiedenen Alkoholen sind wir noch beschäftigt.

0.0993 g Sbst.: 0.1260 g AgCl.

$C_{10}H_{14}OCl_2$. Ber. Cl 32.1. Gef. Cl 31.4.

Für die Herstellung des labilen Wasserabspaltungsproductes und des aus ihm entstehenden aromatischen Chlorids ist es nicht nöthig, den Alkohol als solchen zu isoliren; man kann vielmehr direct die ätherische Lösung verarbeiten, die frei von unverändertem Keton ist, wenn man die oben angegebenen Bedingungen einhält. Die Abgabe von Wasser findet erheblich leichter statt als aus dem methyilirten Alkohol: Eindunsten der Lösung bei wenig erhöhter Temperatur ge-

nügt, um den Alkohol bereits zum Theil zu zersetzen, und weiteres Erwärmen des Rückstandes vollendet die Reaction. Soll hierbei das labile Zwischenproduct in reiner Form festgehalten werden, so müssen bestimmte Vorsichtsmaassregeln eingehalten werden, über die später berichtet werden soll. Arbeitet man jedoch auf das Endproduct, das aromatische Chlorid, hin, so destillirt man einfach den Aether auf dem Wasserbade ab, hält das hinterbleibende Oel je nach der Menge $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf einer Temperatur von ungefähr 80° , bis eine Probe beim Erhitzen auf 120 — 130° nicht mehr aufsie-det, ein Zeichen, dass die Umlagerung in das Benzolderivat vollendet ist, und fractionirt dann im Vacuum.

Es empfiehlt sich nicht, das von Aether befreite Rohproduct direct im Vacuum zu destilliren, wenigstens nicht bei grösseren Mengen, da sonst leicht bei dem plötzlich eintretenden Aufsieden ein Theil der Flüssigkeit in die Vorlage geschleudert wird, auch meist eine geringe Abspaltung von Salzsäure eintritt, wodurch die Ausbeute beeinträchtigt wird.

Das Chlorid, ein farbloses Oel, siedet unter 30 mm Druck bei 143 — 145° , unter 33 mm bei 153 — 155° ; auch unter gewöhnlichem Druck geht es unzersetzt — bei 247 — 249° — über.

0.2305 g Sbst.: 0.4965 g CO_2 , 0.1348 g H_2O . — 0.1355 g Sbst.: 0.1885 g AgCl . — 0.1364 g Sbst.: 0.1907 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. Ber. C 59.1, H 5.9, Cl 35.0.

Gef. » 58.8, » 6.5, » 34.4, 34.6.

Spec. Gewicht bei 20° : $d_{20}^{20} = 1.1563$. Brechungsindex bei 20° : $n_D = 1.53356$.

Mol.-Refract. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ 3. Ber. 54.74. Gef. 54.54.

Reduction des Chlorids.

Die Reduction des Chlorids wurde in siedender absolut-alkoholischer Lösung mit der doppelten Menge Natrium in bekannter Weise ausgeführt und das Reactionsproduct nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Das nunmehr erhaltene, cymolartig riechende, farblose Oel ging nach kurzem Sieden über Natrium einheitlich bei 175 — 179° unter gewöhnlichem Druck über.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Oel nur ein Mal mit der dreifachen Menge Natrium reducirt. In diesem Falle ging die Hauptmenge des entstandenen Kohlenwasserstoffs bei 174 — 177° über.

Spec. Gewicht bei 15° : $d_{15}^{15} = 0.8671$. Brechungsindex bei 15° : $n_D = 1.49157$.

0.0717 g Sbst.: 0.2359 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.6, H 10.5.

Gef. » 89.7, » 10.6.

Mol.-Refract. $C_{10}H_{14}$: Ber. 44.85. Gef. 44.80.

Für Cymol wird der Siedepunkt zu 175.4—175.5° unter 749.5 mm Druck angegeben¹⁾; für *p*-Methyl-*n*-propylbenzol von verschiedenen Autoren zu 177.3°, bezw. 183—184°; für Diäthylbenzol zu 182—183°.

Für das specifische Gewicht der drei Kohlenwasserstoffe liegen u. a. folgende Bestimmungen vor:

Cymol: $d_4^{7.9} = 0.8670$, $d_{25} = 0.8525$.

p-Methyl-*n*-propylbenzol: $d_{15}^{15} = 0.8619$, $d_{16} = 0.8682$.

p-Diäthylbenzol: $d_4^{18.9} = 0.8645$, $d_4^{18} = 0.8622$.

Zur Bromirung liess man 1 g des Kohlenwasserstoffs unter Eiskühlung in 7 cem Brom tropfen, das mit 0.2 g Aluminium versetzt worden war. Nach längerem Stehen wurde das Ganze in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen und der Rest des Broms auf dem Wasserbade vertrieben. Beim Auskochen des Rückstandes mit Benzol blieb Aluminiumbromid ungelöst: aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten farblose, feine Nadeln in reichlicher Menge ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 280° schmolzen.

Genau so verliefen Versuche, die mit einer anderen Probe Cymol und mit Toluol angestellt wurden; auch diese Bromirungsproducte schmolzen für sich und mit dem ersten Präparat gemischt scharf bei 280°. Gustavson²⁾, der das Pentabrom-toluol bereits früher auf dem gleichen Wege dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt der Substanz zu 282—283° an.

Schliesslich wurde die Zusammensetzung des aus unserem Kohlenwasserstoff erhaltenen Pentabromtoluols auch noch durch eine Brombestimmung festgestellt.

0.1219 g Subst.: 0.2343 g Ag Br.

$C_7H_5Br_5$. Ber. Br 82.1. Gef. Br 81.8.

Ein in gleicher Weise angestellter Gegenversuch mit *p*-Diäthylbenzol lieferte ein Product, das nach einmaligem Umkrystallisiren unscharf zwischen 110—120° schmolz, vermuthlich also zum grössten Theil aus Tetrabrom-*p*-diäthylbenzol bestand, das nach den Angaben von Voswinkel³⁾, sowie von Klages und R. Keil⁴⁾ bei 112° schmilzt.

Da die mitgetheilten Versuche es wahrscheinlich machten, dass in dem Kohlenwasserstoff Cymol vorlag, stellten wir eine Reihe von

¹⁾ Die Angaben über die Siedepunkte und die spec. Gewichte sind dem Beilstein'schen Handbuch entnommen.

²⁾ Beilstein's Handbuch Bd. II, S. 62.

³⁾ Diese Berichte 22, 316 [1889]. ⁴⁾ Diese Berichte 36, 1633 [1903].

Oxydationsversuchen mit unzweifelhaftem Cymol an, um die besten Bedingungen für die Umwandlung kleiner Mengen dieses Stoffes in ein gut charakterisiertes Oxydationsproduct kennen zu lernen. Die Wallach'sche¹⁾ Methode zur Ueberführung von Cymol in Oxy-cuminsäure erwies sich am geeignetsten; nur fanden wir es zweckmässig, an Stelle des vorgeschriebenen grossen Ueberschusses von Kaliumpermanganat nur etwa halb so viel anzuwenden, d. h. auf 2 g Cymol nicht 12, sondern 6.5 g und 300 ccm Wasser. Schüttelt man das Gemisch während des Erwärmens auf dem Wasserbade häufig kräftig um, so ist nach etwa 6 Stunden die Masse vollkommen entfärbt und kann dann nach der Wallach'schen Vorschrift aufgearbeitet werden.

Aus 1 g Cymol erhält man mit Leichtigkeit mehrere Zehntelgramm reine Oxy-cuminsäure vom Schmp. 156—157°, und da man ausserdem aus den Mutterlaugen durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure die schwerer lösliche *p*-Isopropenyl-benzoëssäure, die bei 161° schmilzt, oder noch leichter durch concentrirte Salzsäure deren in Wasser fast unlösliches Polymerisationsproduct vom Schmp. 255° gewinnen kann, so ist auf diesem Wege die sichere Identificirung auch noch kleinerer Mengen Cymols möglich.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lieferte unser Kohlenwasserstoff — es wurde 1 g angewandt — alle eben erwähnten Verbindungen; Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt stimmten genau mit denen der Vergleichspräparate überein, und beim Vermischen der entsprechenden Präparate änderten sich die Schmelzpunkte nicht.

Das Reductionsproduct des Chlorids war damit als Cymol erwiesen.

Oxydation des Chlorids.

Zu einer Lösung von 2 g Chlorid in 10 ccm Eisessig, die auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde, fügte man allmählich eine Auflösung von 3 g Chromtrioxyd in 15 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser. Sobald alle Chromsäure verbraucht war, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, alles Organische in Aether aufgenommen und diesem Auszug die entstandene Säure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Auf Zusatz von Schwefelsäure schied sie sich in weissen Flocken aus und konnte durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petroläther völlig gereinigt werden.

Die 1².1²-Dichlor-*p*-cuminsäure, CO₂H.C₆H₄.CH(CHCl₂).CH₃, bildet glänzende, durchsichtige, flache Nadeln und Prismen, schmilzt bei 113—114° und wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 10 [1891].

0.0891 g Sbst.: 0.1089 g AgCl.

$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 30.5. Gef. Cl 30.2.

Der von Säure befreite ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten viel unverändertes Chlorid, das für einen neuen Oxydationsversuch verwendet werden konnte. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens gelang es schliesslich, leidliche Ausbeuten an der Säure zu erzielen, während die Ergebnisse schlechter waren, wenn von vornherein eine grössere Menge Chromsäure angewandt oder während der Oxydation stärker erhitzt wurde.

Die Reduction der gechlorten Säure wurde zuerst mit Natrium und Alkohol versucht und dann mit Natriumamalgam in wässriger Lösung fortgesetzt. Man erhielt schliesslich eine chlorfreie Säure, die jedoch stark ungesättigt war und bei ihrer geringen Menge nicht bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt werden konnte.

Umwandlung des Chlorids in einen Aldehyd.

Um das Chlorid in einen Aldehyd oder — nach Analogie der früher untersuchten Verbindung $CH_3.C_6H_4.CH_2.CHCl_2$ — einen Kohlenwasserstoff der Naphtalinreihe zu verwandeln, erhitzen wir 2 > 6 g Chlorid mit je 44 ccm Wasser 12 Stunden im Rohr auf 170—180°, erneuerten dann das Wasser und wiederholten das Erhitzen. Es war reichlich Salzsäure gebildet worden und ein bräunliches Oel entstanden, das in Aether aufgenommen und darauf 3 Stunden kräftig mit Bisulfittlösung geschüttelt wurde. Es schied sich nur verhältnissmässig wenig einer festen Bisulfitverbindung aus, die mit Soda und Wasserdampf zerlegt wurde. Aus der wässrigen Sulfitlösung liessen sich nur ganz geringe Mengen von Aldehyd gewinnen. Der grösste Theil des ursprünglichen Oeles wurde nach dem Verdunsten des Aethers zurückgewonnen, verhielt sich also indifferent gegen Bisulfit.

Die gesammte Menge des entstandenen Aldehyds wurde nach der Destillation mit Wasserdampf durch Schütteln des Destillats mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat direct in sein Semicarbazon verwandelt, von dem im ganzen 1.75 g erhalten wurden.

Der Körper krystallisirt aus verdünntem Aethyl- oder reinem Methyl-Alkohol in glasglänzenden, derben Prismen, ist in unverdünntem Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich und schmilzt, fast unabhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens, constant bei 157—159°.

Die vollständige Analyse ergab, dass das Semicarbazon eines Aldehyds von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$ vorlag.

0.1413 g Sbst.: 0.3343 g CO_2 , 0.0916 g H_2O . — 0.0979 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{11}H_{15}ON_3$. Ber. C 64.4, H 7.3, N 20.5.

Gef. » 64.5, » 7.2, » 20.7.

Von dem Semicarbazon des Cuminols ist die Verbindung gänzlich verschieden. In der Literatur wird der Schmelzpunkt dieses

Körpers zu 201—202° angegeben. Ein von uns in üblicher Weise aus Cuminol dargestelltes Präparat schmolz, langsam erhitzt, bei 203—204°, rasch erhitzt bei 210—211°, ähnlich, wie auch die Semicarbazone vieler anderer substituierter Benzaldehyde je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei ziemlich verschiedenen Temperaturen schmelzen.

Ferner ist das Cuminolsemicarbazon im Gegensatz zu unserer isomeren Verbindung in kaltem Alkohol schwer löslich und bildet schöne, seidenglänzende Blättchen, die sich an der Luft allmählich gelb färben.

Die Erwartung, dass unser Körper identisch mit dem Semicarbazon des *p*-Methyl-hydrotropasäurealdehyds, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CHO}) \cdot \text{CH}_3$, sei, hat sich nicht bestätigt. Man muss daher vorläufig annehmen, dass bei der Ueberführung des Chlorids in einen Aldehyd in Folge der hohen Temperatur, vielleicht auch der entstandenen Säure, eine complicirtere Reaction stattgefunden hat. Versuche zur Aufklärung des Vorganges sind bereits im Gange, aber noch nicht abgeschlossen und sollen daher erst später mitgetheilt werden.

Ueberführung des Chlorids in ein Styrol und in p-Methyl-acetophenon.

Zu einer siedenden Lösung von 6 g Chlorid in 34 g Alkohol liess man im Laufe einer Stunde eine Auflösung von 6 g Aetzkali in 34 g Alkohol tropfen und kochte darauf noch so lange, bis keine weitere Abscheidung von Chloralkalium bemerkbar war. Das Reactionsproduct wurde darauf mit Wasserdampf übergetrieben, in Aether aufgenommen, dieser Auszug zur Entfernung etwa gebildeten Aldehyds mit Bisulfittlösung durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet, dann der Aether verjagt und der Rückstand im Vacuum destillirt.

Unter einem Druck von 10 mm ging das *p*-Methyl- α -methyl- β -chlorstyrol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \end{matrix}$, bei 106—108° als ein farbloses, angenehm riechendes Oel über; ein später dargestelltes Präparat siedete unter 15 mm Druck bei 111—114°, unter 20 mm bei 120—125°.

Spec. Gew. bei 20°: $d_{20}^{20} = 1.0661$. Brechungsindex bei 20°: $n_D = 1.55167$.

0.1183 g Sbst.: 0.3052 g CO_2 , 0.0716 g H_2O . — 0.2102 g Sbst.: 0.5432 g CO_2 , 0.1235 g H_2O . — 0.1572 g Sbst.: 0.1394 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. C 72.1, H 6.6, Cl 21.3.

Gef. » 70.4, 70.5, » 6.8, 6.6, » 21.9¹⁾.

Mol.-Refract. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. 49.40. Gef. 49.88.

Zur Oxydation löste man 1 g des Styrols in 15 ccm Aceton, verdünnte mit etwas Wasser, setzte unter Umschütteln 1.3 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat — entsprechend 2 At.-Gew. wirksamen Sauerstoffs — in kleinen

¹⁾ Der etwas zu hoch gefundene Chlorgehalt und der entsprechende Fehlbetrag von etwa 1½ pCt. im Kohlenstoffgehalt deuten darauf hin, dass dem Präparat noch etwas unzersetzt Dichlorid beigemischt war.

Antheilen hinzu und leitete nach beendeter Oxydation Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Das übergegangene Oel wurde in Aether aufgenommen, darauf der Aether sammt dem Aceton abdestillirt und der Rückstand in alkoholisch-wässriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt.

Nach einigem Stehen schieden sich weisse Nadeln und Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem die Substanz recht schwer löslich ist, scharf und constant bei 205° schmolzen.

Zum Vergleich wurde synthetisch gewonnenes *p*-Methyl-acetophenon in sein Semicarbazon verwandelt, das in allen Stücken auf das genaueste mit dem ersten Präparat übereinstimmte; namentlich schmolz es wie dieses und gemischt mit diesem gleichfalls bei 205°.

0.1225 g Subst.: 23.3 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$. Ber. N 22.0. Gef. N 22.1.

Greifswald, Chemisches Institut.

294. Hermann Grossmann:

Ueber die Einwirkung anorganischer Verbindungen auf optisch active mehrwerthige Alkohole und Oxy Säuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Die interessante Arbeit der HHrn. Rimbach und Weber¹⁾ über die Einwirkung anorganischer Substanzen auf die Drehung der Lävulose und Glucose veranlasst mich, schon jetzt über die Resultate einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über die Einwirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehungsvermögen höherer Alkohole, der Zucker- und verschiedener Oxy-Säuren kurz zu berichten. Als wichtigstes Resultat ergab sich, dass sich die Salze des Bleies und des Wismuths in hervorragendem Maasse befähigt zeigten, bei Gegenwart von Alkalihydroxyd durch Ersatz von Hydroxylwasserstoffatomen in das Molekül dieser Verbindungen einzutreten, wodurch theilweise ausserordentlich starke Veränderungen der specifischen Rotation verursacht wurden. Auf Constitutionsfragen, zu welchen diese Versuche in starkem Grade Veranlassung geben, möchte ich zur Zeit noch nicht näher eingehen. Nur sei erwähnt, dass sich in Bezug auf die Grösse der Drehungsänderung ein charakteristischer Unterschied zwi-

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 51, 473 [1905].