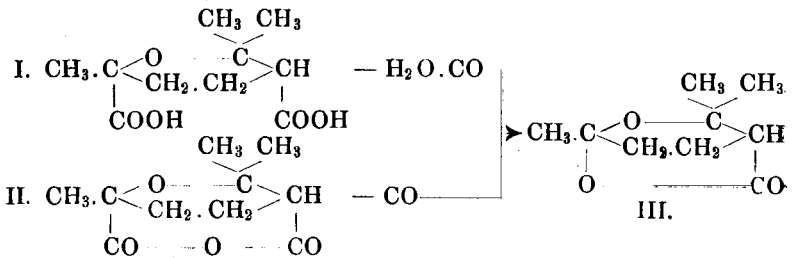


lieferte, und dasselbe Ergebniss wurde beim Arbeiten mit Zinkstaub und Eisessig erzielt. Beim Kochen mit Natronlauge bildeten sich kleine Mengen einer bromfreien, gegen Permanganat beständigen, bei ca. 172° schmelzenden Säure; vielleicht ist diese identisch mit der aus den festen Bromiden gewonnenen.

651. Hans Rupe und Walther Lotz: Ueber Cineolsäure.  
VI. Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolsäure.

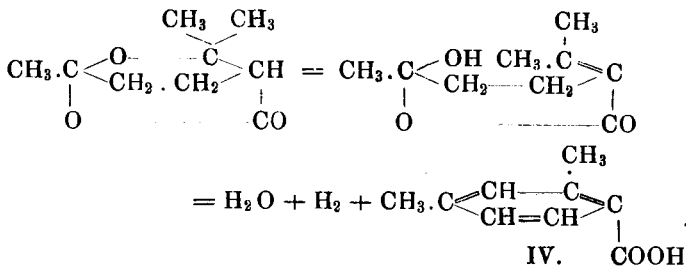
(Eingegangen am 16. November 1906.)

Behandelt man Cineolsäure I oder noch besser Cineolsäureanhydrid II mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, so entsteht, unter Abspaltung von Kohlenoxyd (und Wasser), das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Lacton einer (isomeren) Oxycinensäure III:



Es vollzieht sich hier also die Abspaltung einer an einem tertiären Kohlenstoffatom stehenden Carbonylgruppe; derartige Reactionen sind in neuester Zeit eingehend und erfolgreich besonders von Bistrzycki<sup>1)</sup> untersucht worden.

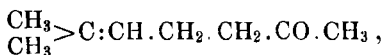
Wird dieses Lacton mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, oder erwärmt man überhaupt direct Cineolsäure oder ihr Anhydrid mit Vitriolöl, so erhält man glatt 1.3-Dimethylbenzoësäure-4 (IV):



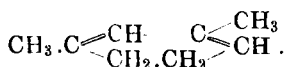
<sup>1)</sup> Bistrzycki und Reintke, diese Berichte 38, 839 [1905]; 39, 67 [1906].

Die Schwefelsäure wirkt zugleich wasserabspaltend (condensirend) und oxydirend.

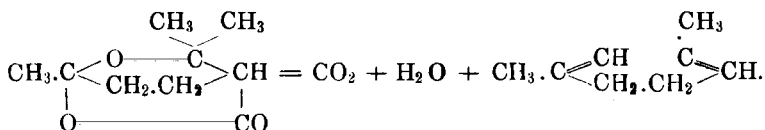
Man wird sich erinnern, dass Wallach und Gildemeister<sup>1)</sup>, ausgehend von der Cineolsäure, zum Dihydro-*m*-xylol gelangten; durch Destillation der Säure bildete sich unter Kohlenoxyd- und Kohlensäure-Abspaltung das Keton Methylheptenon:



und aus diesem entstand beim Schmelzen mit Chlorzink oder beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure<sup>2)</sup> der Kohlenwasserstoff:



Es lag deshalb der Gedanke nahe, zu versuchen, ob beim Schmelzen unseres Lactones mit Chlorzink etwa Dihydro-dimethyl-benzoësäure erhalten werden könne. Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass diese Säure bei dieser Reaction als Zwischenproduct auftritt, doch verliert sie augenscheinlich gleich Kohlensäure und geht in das Dihydroxylol von Wallach und Gildemeister über:



Die Entstehung der Dimethylbenzoësäure ist übrigens der beste Beweis für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Formel für das Lacton aus der Cineolsäure.

#### Lacton der isomeren Oxycinensäure.

10 g Cineolsäure werden mit 100 g concentrirter, reiner Schwefelsäure übergossen und unter Vermeidung von Erwärmung so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, es sind hierzu nur wenige Minuten nöthig. Man beobachtet dabei starkes Schäumen, es entwickelt sich ein Gas, das mit blauer Flamme brennt, also Kohlenoxyd. Wenn die Lösung noch eine Viertelstunde gestanden hat, gießt man auf Eis, giebt Kochsalz zu und äthert 6 Mal aus. Der Aether wird zur Entfernung von Schwefelsäure mit etwas Kaliumbicarbonat gewaschen, über Glaubersalz getrocknet, der grösste Theil abdestillirt und der Rest im Vacuum verdunstet. Es hinterbleiben

<sup>1)</sup> Wallach und Gildemeister, Ann. d. Chem. 246, 268 [1888].

<sup>2)</sup> Wallach und Elkeles, Ann. d. Chem. 271, 21 [1892]; Verley, Bull. soc. chim. [3] 17, 180 [1897].

2.8 g einer in hübschen Blättchen krystallisirenden Substanz, die, aus Ligroin umkrystallisirt, weisse glänzende Tafeln bildet. Sie schmelzen bei 50—51° und zeigen alle Eigenschaften des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Lactones der isomeren Oxycinensäure; auch der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Körper ist der gleiche. Weit bessere Ausbeuten erreicht man, wenn man vom Cineolsäureanhydrid ausgeht. Die Art zu arbeiten ist genau dieselbe, die Ausbeute an Lacton erreicht dann aber 90 pCt. der Theorie. Nach diesem Verfahren: Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolsäureanhydrid, ist dieses Lacton ein verhältnissmässig leicht zugänglicher Körper geworden.

### 1.3-Dimethylbenzoësäure-4.

10 g Cineolsäure werden wie oben mit 100 g Schwefelsäure behandelt. Wenn die Kohlenoxydentwicklung aufgehört hat, erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade, bis die Farbe der Lösung dunkelroth geworden ist, und der Geruch nach schwefliger Säure wahrgenommen wird. Dann giesst man auf 300 g Eis, saugt den entstandenen Niederschlag ab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Ebenso verfährt man, wenn man vom Cineolsäureanhydrid ausgehen will, in welchem Falle die Dimethylbenzoësäure in theoretischer Ausbeute erhalten wird, oder wenn man das Lacton als Ausgangsmaterial benützt, das beim Erwärmen mit Schwefelsäure ebenfalls quantitativ in jene Säure übergeht.

Der Körper bildet lange, flache, weisse Nadeln; sie schmelzen bei 125—126°, sind schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Ganz dieselben Eigenschaften besass eine nach Birukow<sup>1)</sup> aus 1.3.4-Xylidin (über die Diazoverbindung, das Nitril u. s. w.) dargestellte 1.3-Dimethylbenzoësäure-4. Der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Substanzen war genau bei 125—126°. Um ganz sicher zu gehen, dass unsere Säure wirklich Dimethylbenzoësäure war, stellten wir von der Säure aus Cineolsäure sowohl als von der aus Xylidin das *p*-Toluid dar, indem wir die Säuren 4—5 Stunden mit *p*-Toluidin auf 200—220° (Oelbadtemperatur) erwärmten. Die *p*-Toluide bilden schöne, seidenglänzende Nadeln, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser löslich; beide schmolzen genau bei 152°, auch der Schmelzpunkt des Gemisches war der gleiche.

### Dihydro-metaxylol.

15 g des Lactones wurden mit Chlorzink im Oelbade erwärmt. Bei 70—80° beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, die etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden

<sup>1)</sup> Birukow, Ann. d. Chem. 246, 286.

anhält. Es wird dann noch kurze Zeit auf  $110^{\circ}$  erwärmt, mit Wasser versetzt und die obenauf schwimmende leichte Oelschicht in Aether aufgenommen. Der Aether löst eine kleine Menge einer organischen Säure auf; um diese zu entfernen, wird mit etwas Soda durchgeschüttelt.

Das Dihydrometaxylole siedet bei der zweiten Destillation bei  $132-134.5^{\circ}$ .  $n_D^{20} = 1.46867$ . Es entfärbt Permanganat rasch beim Schütteln. Wallach und Gildemeister geben den Sdp.  $132-134^{\circ}$  an.

2.5 g dieses Körpers wurden durch Eintropfen in ein Gemisch von Salpetersäure, spec. Gew. 1.52, und Schwefelsäure und nachfolgendes kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nitriert. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden 2.2 g Dinetroxylole ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:3:4:6$ ) vom Schmp.  $90-91^{\circ}$  erhalten. Fittig und Velguth<sup>1)</sup> geben den Schmp.  $93^{\circ}$  an.

Die oben erwähnte, in sehr kleiner Menge bei der Chlorzinkschmelze des Lactones entstehende Säure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt bei  $122^{\circ}$ . Gegen Permanganat ist sie in Sodalösung beständig; vermuthlich ist es Dimethylbenzoesäure.

Hrn. C. Liechtenhan, der uns bei diesen beiden Arbeiten vortrefflich unterstützte, sprechen wir auch hier unseren besten Dank aus.

Basel, Universitätslaboratorium 2.

## 652. Heinrich Jessen: Ueber einige Truxillsäurederivate.

(Eingegangen am 16. November 1906.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. C. Liebermann habe ich versucht, einen Abbau der  $\alpha$ -Truxillsäure zu dem in ihr angenommenen Vierkohlenstoffring dadurch zu erzielen, dass, durch Einführung gehäufte Hydroxyl- und Amido-Gruppen in die beiden Benzolkerne, die Letzteren labiler und dann durch Oxydation bis auf Carboxyl wegoxydirbar gemacht würden. Dieses Ziel wurde allerdings nicht erreicht; ich möchte aber einige der so erhaltenen Substitutionsproducte hier kurz aufführen, um dieselben nicht verloren gehen zu lassen.

Einige hierher gehörige Substitutionsproducte der  $\alpha$ -Truxillsäure sind bereits von Homans, Stelzner und Suckow<sup>2)</sup> gewonnen worden. Von den beiden von ihnen dargestellten Diinitroverbindungen

<sup>1)</sup> Fittig und Velguth, Ann. d. Chem. 148, 5.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2589 [1891].