

Die Reaktion wird vielleicht den Medizinern bei der Harn-Untersuchung nützen, denn sie erlaubt, weil sie von den Pentosen nicht hervorgebracht wird, eine sichere und einfache Auffindung der Glucuronsäure speziell in Substanzen, welche Pentosen enthalten.

Jedenfalls ist die Methode einfacher und auch wohl sicherer, als die bisher beschriebenen Methoden der Glucuronsäure-Nachweisung (siehe z. B. Neuberg¹⁾, Bial²⁾, Salkowski, P. Mayer, Hervieux³⁾).

Mit der Verwertung der Naphthoresorcin-Probe zur Harn-Untersuchung auf medizinischem Gebiete ist Dr. C. Tollens in Kiel beschäftigt.

Agrikultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

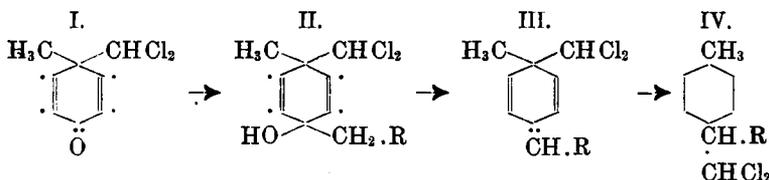
305. K. Auwers und M. Hessenland:

Synthese von Pulenon-Derivaten aus *o*-Kresol.

(Eingeg. am 12. Mai 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Allgemeiner Teil.

Es ist seinerzeit gezeigt worden⁴⁾, daß die gechlorten Ketodihydrobenzole vom Typus I, soweit sie der *p*-Reihe angehören, mit Grignards Reagens zunächst in normaler Weise unter Bildung tertiärer Alkohole (II) reagieren. Diese spalten jedoch leicht Wasser ab und verwandeln sich in die eigentümlichen »Semibenzolderivate« (III). Aus diesen labilen Verbindungen entstehen dann schließlich durch freiwillige Umlagerung echte aromatische Substanzen (IV):



Daß die entsprechenden Ketone der *o*-Reihe sich gänzlich anders verhalten, ist schon kurz mitgeteilt worden⁵⁾. Allerdings lagern

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3327 [1900].

²⁾ Chem. Zentralbl. **1902**, II, 1004; siehe auch Lefèvre und Tollens, diese Berichte **40**, 4513 [1907].

³⁾ Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 349 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 1861, 3902 [1903]; **38**, 1697 [1905]; Ann. d. Chem **352**, 219, 273, 288 [1907].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 3748 [1906].

auch diese Substanzen ein Molekül Magnesiumjodalkyl an, aber die weiteren Umwandlungsprodukte sind sehr beständige Körper, die in ihren Eigenschaften mit den leicht zersetzlichen tertiären Alkoholen der *p*-Reihe nichts gemein haben. Selbst konzentrierte Schwefelsäure vermag aus diesen Substanzen nicht Wasser abzuspalten, lagert sie vielmehr in isomere Verbindungen um.

Da die primären Reaktionsprodukte sich gegen sämtliche Reagenzien auf Hydroxyl oder Carbonyl indifferent verhielten, glaubte man anfänglich, in ihnen Oxyde erblicken zu müssen. Dagegen sprach manches in der Natur der Umlagerungsprodukte dafür, daß diese Körper Ketone seien, obwohl auch hier die Darstellung charakteristischer Ketonderivate nicht gelang.

Unsere gemeinsame weitere Untersuchung hat die Richtigkeit der zweiten Vermutung bestätigt, jedoch zugleich erwiesen, daß auch die primären Produkte Ketone sind. Auf dieser Grundlage ist es dann gelungen, die Konstitution der einzelnen Verbindungen aufzuklären und den Verlauf einer Reihe ihrer Umwandlungen zu verfolgen.

Bei der folgenden Darstellung unserer Versuchsergebnisse verzichten wir im Interesse der Kürze darauf, den Gang unserer Untersuchungen, so wie er sich mit manchen Umwegen zeitlich abgespielt hat, wiederzugeben, sondern schildern die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu einander gleich, wie sie sich auf Grund der gewonnenen Erkenntnis nunmehr darstellen.

Wie früher erwähnt, entsteht aus 2-Methyl-2-dichlormethyl-1-keto-dihydrobenzol, $C_8H_9OCl_2$, durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl in absolutem Äther ein indifferentes Öl von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_{12}OCl_2$, das unter 9 mm Druck bei 112—114° unzersetzt siedet. Unter 749.5 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 250—251°.

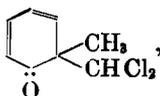
Versuche, die Konstitution dieses vermeintlichen Oxyds auf oxydativem Wege zu ermitteln, fielen nicht befriedigend aus. Vermutlich waren die Halogenatome störend, da sie mit den durch Oxydation entstandenen Carboxyl- und Hydroxylgruppen in mannigfacher Weise unter Bildung von Lactonen und Oxyden reagieren konnten.

Wir versuchten daher, durch Reduktion zu dem halogenfreien Stammkörper zu gelangen. Alkalische Reduktionsmittel waren ausgeschlossen, da sie, wie wir von früheren Versuchen wußten, den Ring aufsprengen. Ebenso wenig durften Mineralsäuren verwendet werden, denn atomistische Verschiebungen während des Reduktionsprozesses mußten nach Möglichkeit vermieden werden. So wurde Zinkstaub und Essigsäure gewählt. Mit Hilfe dieses Agens gelang es regelmäßig, wenn auch in ungleicher Ausbeute (vergl. experimentellen Teil), die gewünschte Verbindung $C_9H_{14}O$ zu gewinnen.

Der Körper, ein wasserhelles, angenehm pfefferminzartig riechendes Öl, siedete unter 16 mm Druck bei 63—65°, unter 757 mm Druck bei 172—174° und erwies sich als ein Keton, denn er lieferte rasch und ohne Schwierigkeit ein gut krystallisierendes Semicarbazon vom Schmp. 129°.

Daß während des, allerdings Tage lang fortgesetzten, Kochens mit Zinkstaub und Eisessig das ursprüngliche Chlorderivat eine molekulare Umlagerung erleidet, ist durchaus unwahrscheinlich, zumal schwer zu verstehen wäre, wie unter diesen Bedingungen aus einem Oxyd ein Keton werden sollte. Zudem wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß dreitägiges Kochen mit Essigsäure allein das Ausgangsmaterial völlig unangegriffen läßt.

Aus der Ketonnatur des Reduktionsproduktes folgt somit, daß auch der primäre Körper ein Keton ist. Der Unterschied in dem Verhalten beider Ketone gegen die üblichen Reagenzien ist dabei nicht auffallend. Schon das *o*-Methyl-dichlormethyl-dihydrobenzol,



reagiert mit Semicarbazid erheblich langsamer und schwieriger als die analogen Ketone der *p*-Reihe. Durch den Eintritt eines weiteren Methyls bei der Grignardschen Reaktion wird die sterische Hinderung so verstärkt, daß zwischen dem Keton und Semicarbazid überhaupt keine merkliche Umsetzung unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen mehr eintritt. Wird dagegen der Rest $\cdot\text{CHCl}_2$, der offenbar das Haupthemmnis bildet, zu Methyl reduziert, so erhält die Carbonylgruppe ihre Reaktionsfähigkeit zurück.

Nachdem das Produkt der Grignardschen Reaktion als Keton erkannt war, konnte ein Zweifel über seine Konstitution nicht mehr bestehen. Durch die ausgedehnten Untersuchungen von Kohler¹⁾ und seinen Mitarbeitern sind wir nämlich über die Vorgänge, die sich zwischen ungesättigten Ketonen und Magnesiumjod-alkylen und -arylen abspielen können, genau unterrichtet. Insbesondere konnte Kohler auf Grund eines sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials zeigen, daß

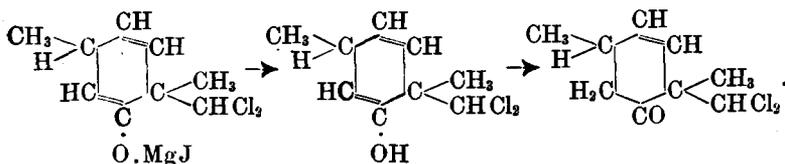
¹⁾ Amer. Chem. Soc. **31**, 642 [1904]; **33**, 21, 35, 153, 333 [1905]; **34**, 132, 568 [1905]; **35**, 386 [1906]; **36**, 177, 529 [1906]; **37**, 369 [1907]; **38**, 511 [1907]; diese Berichte **38**, 1203 [1905]; vergl. auch Blaise und Courtot, Compt. rend. **140**, 370 [1905], und de Béville, Compt. rend. **144**, 1221 [1907].

bei Ketonen mit den konjugierten Doppelbindungen $C:\dot{C}:\dot{C}:O$ regelmäßig die beiden Reaktionen I und II eintreten können. Das Mengen-

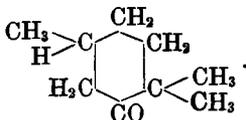


verhältnis, in dem beide Produkte entstehen, hängt dabei sowohl von der Natur der Magnesiumverbindung als auch von der Struktur des Ketons ab. Namentlich Zahl und Art der in Nachbarschaft zu den beiden Doppelbindungen befindlichen Substituenten üben einen sehr ausgeprägten, überwiegend sterischen Einfluß aus, der in zahlreichen Fällen so weit geht, daß die Reaktion praktisch nur nach dem einen oder nach dem anderen Schema verläuft. Eine Anlagerung des Grignardschen Reagens an eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen hat Kohler niemals beobachtet.

Im vorliegenden Falle verhindert der Komplex $C \begin{matrix} < CH_3 \\ < CHCl_2 \end{matrix}$ die gewöhnliche Art der Anlagerung, die in letzter Linie zum tertiären Alkohol führen würde, und der ganze, quantitativ verlaufende Prozeß wird durch die folgende Formelreihe wiedergegeben:



Danach befinden sich in dem chlorierten Keton und seinem Reduktionsprodukt die drei Seitenketten und das Carbonyl in derselben gegenseitigen Lage wie in dem von Wallach¹⁾ dargestellten Pulenon,



Man kann daher den chlorfreien Körper kurz als ein β,γ -Pulenon bezeichnen, oder rationell als 1.4.4-Trimethyl-cyclohexen-5-on-3. Entsprechend stellt das chlorierte Keton ein 1.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-cyclohexen-5-on-3 dar.

Für die Richtigkeit der aufgestellten Formeln sprechen sowohl die physikalischen wie die chemischen Eigenschaften der beiden Ketone.

In ersterer Beziehung ist das optische Verhalten hervorzuheben.

¹⁾ Ann. d. Chem. **289**, 355 [1896]; **329**, 82 [1903].

Als ungesättigte Ketone ohne konjugierte Doppelbindungen sollen beide Körper die normale, den Formeln $C_9H_{12}OCl_2$ und $C_9H_{14}O$ entsprechende molekulare Refraktion und Dispersion besitzen. Daß dies der Fall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung der für beide Größen gefundenen und berechneten Werte.

	Gechlortes Keton		Reduktionsprodukt	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
M_α	50.43	50.71	41.33	40.89
M_D	50.85 ¹⁾	51.11	41.41	41.22
M_β	51.33	—	41.96	—
M_γ	51.89	—	42.42	—
$M_\gamma - M_\alpha$	1.46	1.45	1.09	1.17.

In Übereinstimmung mit diesem Befund steht das Verhalten der Ketone bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, denn auch bei energischster Einwirkung geht die Reaktion nur bis zur Bildung eines ungesättigten Alkohols; die Doppelbindung wird nicht reduziert, wie es zu erwarten wäre, wenn sie sich in α, β -Stellung zum Carbonyl befände.

Diese Reduktion verläuft beim gechlorten Keton nicht glatt, da, wie bereits bemerkt, ein Teil der Substanz durch das Alkali Ringsprengung erleidet. Dagegen bietet die Umwandlung des chlorfreien Ketons in den Alkohol keine Schwierigkeit.

Dieser sekundäre Alkohol, ein β, γ -Pulenenol, $C_9H_{16}O$, bildet ein wasserhelles, leicht bewegliches Öl, das wie das zugehörige Keton erfrischend pfefferminzartig riecht. Unter 15 mm Druck siedet der Körper bei 82—85°, unter 754 mm bei 189°.

Wie nicht anders zu erwarten, ist das molekulare Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der Verbindung völlig normal.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden . .	42.50	42.72	43.27	43.73	1.23
Berechnet . .	42.28	42.55	—	—	1.18.

Oxydiert man das Pulenenol mit Chromsäureanhydrid in Eisessig, so wird das β, γ -Pulenenon glatt zurückgebildet.

Wie erwähnt, geht das primäre Produkt der Grignardschen Reaktion, das gechlorte β, γ -Pulenenon, unter dem Einfluß kalter konzentrierter Schwefelsäure in einen isomeren Körper über. Diese durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Substanz schmilzt bei 41° und siedet unter 9 mm Druck bei 141—143°. Unter gewöhnlichem Druck — 750 mm — siedet der Körper bei 278—279°, zersetzt sich jedoch dabei zum Teil.

¹⁾ Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Einzelwerten.

Auch diese Substanz ist ein Keton, denn bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert sie neben anderen Produkten einen Körper von unzweifelhaftem Ketoncharakter, dessen Semicarbazon bei 200—201° schmilzt.

Das neue Keton ist isomer mit dem oben beschriebenen Pulenonen und kann aus ihm, entsprechend der Entstehung des festen chlorirten Ketons, durch Einwirkung starker Schwefelsäure in der Kälte erhalten werden. Es ist ein wasserhelles Öl, siedet bei 208° unter 753 mm Druck, bei 86—88° unter 15 mm Druck und riecht gleichfalls angenehm ätherisch, doch erinnert sein Geruch mehr an den der Krauseminze.

Die optischen Eigenschaften der beiden durch Umlagerung entstandenen Ketone lassen ohne weiteres erkennen, daß bei ihrer Entstehung eine Verschiebung der Kohlenstoff-Doppelbindung stattgefunden hat; denn [Molekular-Refraktion und -Dispersion weisen bei beiden eine deutliche Exaltation auf, ein Zeichen dafür, daß sich jene Doppelbindung nunmehr in konjugierter Lage zur Doppelbindung des Carbonyls befindet.

	Gechlortos Keton		Reduktionsprodukt	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
M _z	51.38	50.71	41.79	40.89
M _D	51.68	51.11	42.05	41.22
M _β [*]	52.51	—	42.74	—
M _γ	53.21	—	43.33	—
M _γ -M _z	1.83	{ 1.45	1.54	1.17

Auch in diesem Falle werden die aus der optischen Prüfung gezogenen Schlüsse durch die Ergebnisse der chemischen Untersuchung bestätigt.

Im Gegensatz zu dem β, γ-Pulenenon wird nämlich sein Umlagerungsprodukt durch Natrium und Alkohol zu einem gesättigten Alkohol C₉H₁₈O reduziert.

Ferner entsteht bei der Reduktion des umgelagerten chlorierten Ketons mit Zink und Essigsäure neben dem Isomeren des Pulenonens eine feste, weiße Substanz, die als einziges Reaktionsprodukt auftritt, wenn man als reduzierendes Mittel [Natrium-amalgam und Essigsäure verwendet. Diese Verbindung unterscheidet sich in ihrer empirischen Zusammensetzung von dem Ausgangsmaterial nur durch den Mehrgehalt eines Wasserstoffatoms und stellt daher, wie auch ihr hoher, über 200° liegender Schmelzpunkt erkennen läßt, ein bimeres Reduktionsprodukt dar. Auch diese Reaktion ist, nach den Forschungen von

Harries¹⁾, charakteristisch für die α, β -ungesättigten cyclischen Ketone.

Es fragte sich nun, ob die Schwefelsäure nur die sicher nachgewiesene Verschiebung der Doppelbindung bewirkt habe, oder ob, wie in anderen Fällen, unter ihrem Einfluß eine weitergehende Umformung des Moleküls, etwa unter Wanderung von Methylgruppen, eingetreten sei.

Zunächst suchten wir das gechlorte Keton durch oxydativen Abbau in Substanzen von bekannter Konstitution überzuführen. Vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßrig-acetonischer Lösung lieferte ein gut krystallisiertes Produkt, das durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung entstanden war, also das primäre Oxydationsprodukt darstellte. Der Körper wurde in einer wasserhaltigen — Schmp. 70° — und einer wasserfreien — Schmp. 113 — 114° — Modifikation erhalten, die sich leicht in einander überführen ließen.

Leider war die Ausbeute an diesem Ketoglykol regelmäßig sehr unbefriedigend, da sich auch bei vorsichtigem Arbeiten die Abspaltung von Chlorwasserstoff während des Oxydationsprozesses nicht vermeiden ließ, und daher stets ein Gemisch schwer zu trennender Substanzen entstand. Ähnliche Schwierigkeiten traten bei der Weiterverarbeitung des Glykols ein.

Wir wandten uns daher der Untersuchung des chlorfreien Ketons zu, das zwar erheblich schwieriger in genügender Menge zu erhalten war, dafür aber einen einfacheren Verlauf des Oxydationsprozesses versprach.

In der Tat wurde dieses Keton durch Kaliumpermanganat im wesentlichen zu zwei Säuren oxydiert, von denen man nach Belieben je nach Wahl der Versuchsbedingungen die eine oder die andere in größerer Menge gewinnen konnte. Da die beiden Säuren überdies durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Benzol leicht von einander getrennt werden konnten, bot ihre Reindarstellung keine Schwierigkeit.

Die leicht lösliche Säure konnte aus Petroläther in prachtvollen Krystallen erhalten werden und schmolz konstant bei 49 — 50° . Dies ist derselbe Schmelzpunkt, den Wallach²⁾ für die durch Oxydation des Pulenons gewonnene α, α -Dimethyl- γ -acetbuttersäure fand. Daß diese Säure tatsächlich vorlag, wurde bewiesen erstens

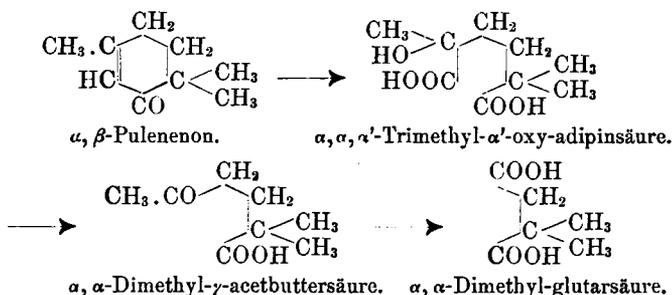
¹⁾ Harries und Eschenbach, diese Berichte **29**, 380, 2121 [1896]; Harries und Hübner, Ann. d. Chem. **296**, 295 [1897]; Harries und Kaiser, diese Berichte **31**, 1806 [1898]; **32**, 1320 [1899]; Ann. d. Chem. **330**, 212 [1904]. — Vergl. auch Wallach, Ann. d. Chem. **305**, 232 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. **329**, 93 [1903].

durch die Überführung in ihr Semicarbazon, das bei 169—170° schmolz — Wallach: 163° — und zweitens durch den Abbau zur α, α -Dimethyl-glutarsäure mit Hilfe von Bromlauge, wobei wir den Angaben von Wallach folgten.

Die Analyse der schwer löslichen, bei 145—148° schmelzenden Säure und die ihres Silbersalzes, sowie eine Titration ergaben, daß jene Verbindung eine zweibasische Säure von der Formel $C_9H_{16}O_5$ darstellt. Sie ist keine Ketonsäure, sondern eine Oxyssäure und wird durch Köchen mit Jodwasserstoffsäure in die Trimethyladipinsäure vom Schmp. 117° (vergl. unten) verwandelt. Daraus geht hervor, daß sie eine Oxy-trimethyladipinsäure ist.

Der Verlauf der Oxydation beweist, daß in dem umgelagerten chlorfreien Keton das α, β -Pulenenon vorliegt, wie folgende Formelreihe erkennen läßt:



Der oben erwähnte, durch Reduktion mit Alkohol und Natrium aus α, β -Pulenenon erhaltene gesättigte Alkohol $C_9H_{18}O$ muß daher das Wallachsche Pulenol¹⁾ sein. Ein Versuch, die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate — kleine Proben Pulenol und Pulenon stellte uns Hr. Wallach gütigst zur Verfügung — mit Hilfe ihrer Phenylurethane festzustellen, scheiterte allerdings, da das Urethan, wie auch Wallach's Beschreibung erkennen läßt, wenig erfreuliche Eigenschaften besitzt und anscheinend nur schwierig auf einen scharfen und konstanten Schmelzpunkt zu bringen ist. Doch entsprachen Siedepunkt und spezifisches Gewicht unseres Alkohols genau den Wallachschen Angaben.

	Wallachs Pulenol	Unser Alkohol
Sdp.:	187—189°	188—190° bei 749 mm Druck
		86—88° » 20 » »
d_4^{20}	0.8955	0.895
(umgerechnet aus $d_4^{16.5} = 0.9082$).		

¹⁾ Ann. d. Chem. 320, 87 [1903].

	M _α	M _D	M _β	M _γ	M _γ -M _α
Gef.	42.88	43.08	43.60	44.01	1.13
Ber.	42.65	42.95	—	—	1.02

Wallach fand M_D = 43.18.

Um den Identitätsnachweis bei den zugehörigen Ketonen zu führen, oxydierten wir unser Pulenol mit Beckmannscher Mischung zum Pulenon¹⁾ und stellten aus diesem, sowie aus der Wallachschen Probe das Semicarbazon dar. Das aus unserem Präparat gewonnene Semicarbazon schmolz roh bei 173—175°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 176—177° und besaß den richtigen Stickstoffgehalt. Der Schmelzpunkt des anderen Präparates konnte auch durch häufiges Umkrystallisieren nicht über 172—173° erhöht werden. Wallach fand 169—170° und gibt an, daß die Mutterlaugen geringe Mengen eines niedrig schmelzenden Körpers enthielten; auch lieferte ihm das Semicarbazon bei der Analyse keine befriedigenden Werte.

Eine etwas größere Menge Pulenon, die darauf nach der Wallachschen Vorschrift²⁾ aus Pulegon dargestellt wurde, verhielt sich bei der Semicarbazonbildung genau so. Es ist daher wohl anzunehmen, daß bei dem komplizierten Prozeß — Zersetzung eines Oxy-lactons durch starke Schwefelsäure in der Hitze — neben Pulenon kleine Mengen eines anderen Ketons entstehen, das nur schwierig vollkommen zu beseitigen ist. Unser, nach einem wesentlich milderen Verfahren und nach einer einfachen Reaktion gewonnenes Präparat dürfte dagegen das reine Pulenon darstellen.

An der Identität der Präparate ist trotz des etwas verschiedenen Schmelzpunktes ihrer Semicarbazone nicht zu zweifeln, denn erstens schmolz das Gemisch der Semicarbazone ohne Depression bei 173—176°, und zweitens lieferten beide Ketone bei kräftiger Oxydation mit Chromsäure die leicht zu isolierende α, α, α' -Trimethyl-adipinsäure³⁾. Den Schmelzpunkt dieser Säure fanden wir bei 117°; Wallach gibt 114—115° an.

Durch die mitgeteilten Versuche ist mit Sicherheit bewiesen, daß bei der Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf das β, γ -Pulenenon und sein Chlorderivat lediglich eine Verschiebung der Doppelbindung innerhalb des Ringes in die α, β -Stellung zum Carbonyl stattfindet. In beiden Fällen erfolgt die Umwandlung ohne Bildung von Nebenprodukten so gut wie quantitativ, ein besonders deutlicher Beweis für die vielfach beobachtete Tatsache, daß sich Systeme kon-

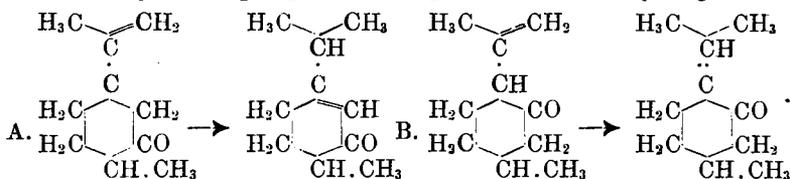
¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **289**, 355 [1896]; **329**, 87 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. **289**, 349 ff. [1896].

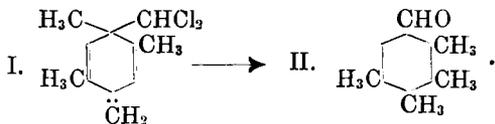
³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **329**, 92 [1903].

jugierter Doppelbindungen vor den anderen Lagerungen durch ihre Beständigkeit auszuzeichnen pflegen.

Wir haben in der Literatur kein Beispiel für eine analoge und ähnlich glatt verlaufende Isomerisierung eines cyclischen Ketons finden können¹⁾, denn bei den Prozessen, die man am ersten zum Vergleich heranziehen könnte, handelt es sich regelmäßig um die Wanderung einer Doppelbindung aus der Seitenkette in oder an den Kern. Dies ist z. B. der Fall bei der Überführung des Dihydrocarvons in Carvenon (A) durch kochende verdünnte Schwefelsäure oder bei der Umwandlung des Isopulegons in Pulegon (B) durch Barytlaug.



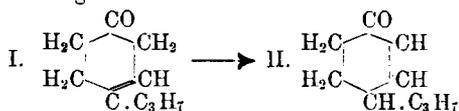
Mit derartigen Umlagerungen können bekanntlich auch Ringsprengungen oder Verschiebungen von Methylgruppen verbunden sein. Beispiele hierfür bieten die Umwandlung des Camphers in Carvenon durch konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze und die Überführung des Semibenzolderivats I in den Aldehyd II durch eiskalte Schwefelsäure:



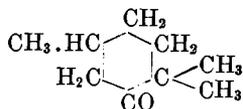
Im letzten Fall werden bei der Umlagerung gleichzeitig die beiden Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt, ebenso wie dies bei der Überführung des Dichlorcamphans in Carvenon geschieht. Dagegen werden die Chloratome des Dichlorpulenens nicht verdrängt.

Diese wenigen Beispiele zeigen zur Genüge, wie verschiedenartig sich die Einwirkung von Schwefelsäure auf hydroaromatische Verbindungen gestalten kann.

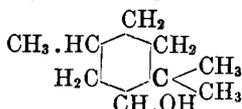
¹⁾ Erst nach der Niederschrift des Manuskripts dieser Arbeit ersehe ich aus dem letzten Hefte der »Annalen« (Bd. 359, 278), daß Wallach in neuester Zeit genau den gleichen Vorgang bei dem Keton I beobachtet hat, das sich gleichfalls unter dem Einfluß von Schwefelsäure in die isomere α, β -Verbindung II umlagert:



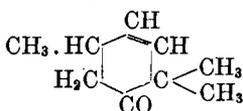
Einen Überblick über die bis jetzt bekannten einfacheren Glieder der Gruppe des Pulenons gibt die folgende Zusammenstellung.



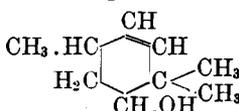
Pulenon
1.4.4-Trimethyl-
cyclohexanon-3
Sdp₁₅ = 68°
d₄²⁰ = 0.889



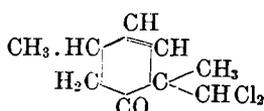
Pulenol
1.4.4-Trimethyl-
cyclohexanol-3
Sdp₁₅ = 81°
d₄²⁰ = 0.905



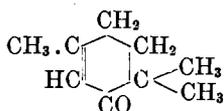
β, γ -Pulenon
1.4.4-Trimethyl-
cyclohexen-5-on-3
Sdp₁₅ = 63°
d₄²⁰ = 0.904



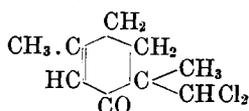
β, γ -Pulenol
1.4.4-Trimethyl-
cyclohexen-5-ol-3
Sdp₁₅ = 83°
d₄²⁰ = 0.920



Dichlor- β, γ -pulenon
1.4-Dimethyl-4-dichlor-
methyl-cyclohexen-5-on-3
Sdp₁₅ = 124°
d₄²⁰ = 1.202



α, β -Pulenon
1.4.4-Trimethyl-cyclo-
hexen-1-on-3
Sdp₁₅ = 87°
d₄²⁰ = 0.929



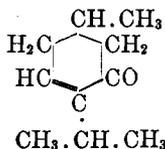
Dichlor- α, β -Pulenon
1.4-Dimethyl-4-dichlor-
methyl-cyclohexen-1-on-3
Sdp₁₅ = 151°
d₄²⁰ = 1.222.

Die Siedepunkte und die spezifischen Gewichte sind der besseren Vergleichbarkeit halber auf gleichen Druck und gleiche Temperatur umgerechnet. Die Unsicherheit in den Siedepunkten kann dabei in einzelnen Fällen etwa 3—4° betragen, während die Dichten durchweg auf 1—2 Einheiten der dritten Dezimale genau sein dürften.

Daß die Alkohole einen höheren Siedepunkt und höheres spezifisches Gewicht besitzen als die zugehörigen Ketone, entspricht einer häufig beobachteten Regelmäßigkeit. Auch die Zunahme der Dichte bei dem Übergang in den ungesättigten Zustand ist eine allgemeine Erscheinung. Besonderes Interesse verdient jedoch die Tatsache, daß unter den ungesättigten Verbindungen die α, β -Derivate ihrerseits beträchtlich höher sieden und spezifisch schwerer sind als die β, γ -Isomeren; gerade so wie sie auch durch stärkeres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ausgezeichnet sind¹⁾. Wie weit es sich hier um eine Regelmäßigkeit allgemeinerer Art handelt, bleibt vorläufig frag-

¹⁾ Auf den höheren Siedepunkt der α, β -Derivate hat bereits Semmler, Die äther. Öle 1, 28 [1906], aufmerksam gemacht.

lich; denn wenn man auch in der Literatur eine ganze Reihe ähnlicher Beispiele findet, so fehlt es doch auch nicht an widersprechenden Angaben. So soll, um nur eine Ausnahme zu nennen, das Δ^4 -Menthenon-3,



obwohl es nach der ihm zugeteilten Formel eine Doppelbindung benachbart dem Carbonyl enthält, bei 206—208° sieden¹⁾, d. h. bei der gleichen Temperatur wie der gesättigte Stammkörper, das Menthon.

Mit der Darstellung der beiden Pulenenone ist die Zahl der sicher bekannten Trimethyl-cyclohexenone auf 5 gestiegen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Die Angaben über den Siedepunkt unter 15 mm Druck und die Dichte bei 20° sind entweder direkt entnommen oder aus Bestimmungen, die unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurden, abgeleitet worden; in manchen Fällen ist das Mittel aus mehreren, in der Regel gut übereinstimmenden Einzelwerten eingesetzt worden.

Diese Bemerkungen gelten auch für die später folgenden Zusammenstellungen.

Name	Formel	Siedepunkt	Sdp ₁₅	d ₂₀	M _D	Schmelzpunkt des Semi-carbazons
α, β -Pulenenon	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2$ $\text{HC} \cdot \text{CO} - \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	208° (bei 753 mm)	87°	0.929	42.05	200°
Isoacetophoron ²⁾	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$	213° (bei 760 mm)	98°	0.926	42.22	186°
Isocampherphoron ³⁾	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2$ $\text{HC} \cdot \text{CO} - \text{CH}_2$	217°	100°	0.942	41.93	211°
Cyclogeraniolon ⁴⁾	$\text{HC} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2$ $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} - \text{CO} \cdot \text{CH}_2$	195°	80°	0.928	42.02	158°
β, γ -Pulenenon	$\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}$ $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	173° (bei 757 mm)	63°	0.904	41.41	129°

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **305**, 273 [1899].

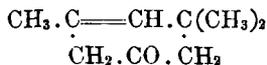
²⁾ Kerp, Ann. d. Chem. **290**, 138 [1896]; Kerp und Müller, Ann. d. Chem. **299**, 214 [1898]; Bredt und Rübel, Ann. d. Chem. **299**, 166, 168 [1898]; Knövenagel und Fischer, Ann. d. Chem. **297**, 136, 187 ff. [1897].

³⁾ Tiemann, diese Berichte **30**, 250 [1897].

⁴⁾ Wallach und Scheunert, Ann. d. Chem. **324**, 105 [1902].

Die ersten vier Verbindungen weisen im spezifischen Gewicht und in der Molekularrefraktion eine bemerkenswerte Übereinstimmung auf; höchstens daß die Dichte des Isocampherphorons ein wenig über den Normalwert hinauszugehen scheint. In scharfem Gegensatz dazu steht die β, γ -Verbindung, die allein ein normales Brechungsvermögen — ber. für $C_9H_{14}O$ $n_D^{20} = 41.22$ — und ein wesentlich niedrigeres spezifisches Gewicht besitzt.

Danach ist die Frage nach der Konstitution des Isoacetophorons, die auch in neuerer Zeit mitunter noch als offen behandelt wurde¹⁾, im Sinne der oben angegebenen Formel erledigt, die sowohl von Bredt²⁾, wie von Knoevenagel³⁾ befürwortet worden ist. Denn nach der daneben in Betracht gezogenen Formel



müßten dem Körper wesentlich andere Eigenschaften zukommen.

Die weitere Frage, ob die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparate von Isoacetophoron einheitlich sind, oder Gemische der beiden Isomeren darstellen⁴⁾, läßt sich natürlich auf Grund der physikalischen Untersuchung nicht mit Sicherheit entscheiden. Immerhin lassen die angegebenen physikalischen Daten erkennen, daß das Isoacetophoron jedenfalls zum allergrößten Teil ein Trimethyl- α, β -cyclohexenon ist.

Beim Vergleich der in der Tabelle verzeichneten Siedepunkte erkennt man, wie bereits gelegentlich von Wallach⁵⁾ für die entsprechenden gesättigten Ketone hervorgehoben wurde, daß mit dem Näherücken der Methylgruppen an das Carbonyl der Siedepunkt sinkt. Doch übt in dieser Beziehung die Lage der Doppelbindung einen weit stärkeren Einfluß aus.

Zur Vervollständigung des Überblicks über die Gruppe sei hier noch eine kurze Zusammenstellung der bekannten Trimethyl-hexanone und -hexanole gegeben.

¹⁾ Vergl. z. B. Wallach, Ann. d. Chem. **324**, 112 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **299**, 186 [1898].

³⁾ Ann. d. Chem. **297**, 135 [1897].

⁴⁾ Vergl. Bredt und Rübel, Ann. d. Chem. **299**, 189 [1898]; Kerp und Müller, Ann. d. Chem. **299**, 202 [1899]; L. Wolff, Ann. d. Chem. **322**, 380 [1902].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **329**, 85 [1903].

Name	Formel	Siedepunkt	d ₂₀	Schmp. des Semicarbazons
Pulenon ¹⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$	181° (bei 750 mm)	0.889	176°
Dihydroisoacetophoron ²⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$	189° (bei 760 mm)	0.888	204°
Trimethylcyclohexanon aus α, β' -Trimethylpimelinsäure ³⁾	$\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$	186°	—	170°
Dihydrocyclogeraniolon ⁴⁾	$\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{HC} - \text{CO} - \text{CH}_2$	191°	0.901	164°
Trimethylcyclohexanon aus α, α', β -Trimethylpimelinsäure ⁵⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	190°	0.911	—

Beim Pulenon und Dihydroisoacetophoron ist der Abfall im Siedepunkt und spezifischen Gewicht gegenüber den α, β -ungesättigten Derivaten fast gleich; beim Dihydrocyclogeraniolon sind dagegen die Unterschiede geringer.

Name	Formel	Siedepunkt	Sdp ₁₅	d ₂₀
Pulenol ⁶⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$	189° (bei 749 mm)	81°	0.905
Dihydroisoacetophorol ⁷⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$	<i>cis</i> 203° (bei 750 mm) <i>trans</i> 196° (bei 770 mm)	97° 91°	0.904 —
Dihydrocyclogeraniolol ⁸⁾	$\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$	192°	—	—
α, α', β -Trimethylcyclohexanol ⁹⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	194° (bei 747 mm)	—	0.910

¹⁾ Es sind nur die Konstanten unserer Präparate benutzt worden.

²⁾ Knövenagel und Fischer, Ann. d. Chem. **297**, 137, 198 f. [1897].

³⁾ Blanc, Compt. rend. **144**, 143 [1907].

⁴⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **324**, 107 [1902].

⁵⁾ Zelinsky und Reformatzky, diese Berichte **28**, 2945 [1895].

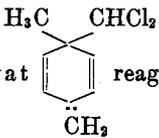
⁶⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **329**, 87 [1903] und unsere Bestimmungen.

⁷⁾ Kerp, Ann. d. Chem. **290**, 139 [1896]. — Knövenagel und Fischer, Ann. d. Chem. **297**, 137, 195, 196 u. f. [1897].

⁸⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **324**, 106 [1902].

⁹⁾ Zelinsky und Reformatzky, diese Berichte **28**, 2945 [1895].

Bei dieser Gelegenheit wurde auch noch einmal das Verhalten des *p*-Methyl-dichlormethyl-dihydrobenzols gegen Grignards Reagens geprüft, doch wurde wie früher nur tertiärer Alkohol erhalten; die Bildung auch nur geringer Mengen eines Ketons konnte nicht beobachtet werden.

Das Semibenzolderivat  reagierte, entsprechend der Er-

fahrungen Kohlers bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, überhaupt nicht mit Magnesiumjodmethyl.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial, das *o*-Methyl-dichlormethyl-dihydrobenzol, wurde nach folgendem, dem früheren¹⁾ ähnlichem, aber etwas abgeändertem Verfahren dargestellt.

Zu einer Auflösung von 200 g *o*-Kresol in 500 g Chloroform, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von 5 l Inhalt befindet, gibt man in Portionen von etwa 30 g die heiße Lösung von 400 g Ätznatron in 500 g Wasser und schüttelt während der ganzen Operation oft und gut durch. Eine genaue Messung der Temperatur ist nicht erforderlich; man hat nur den Zusatz von Lauge so zu regeln, daß das Chloroform stets lebhaft, aber nicht stürmisch siedet. Die Dauer einer Operation beträgt 1–1¼ Stunde.

Es ist zweckmäßig, nicht sofort anzusäuern, sondern das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln noch etwa 1 Stunde stehen zu lassen. Dann säuert man mit einem Gemisch von 420 g Schwefelsäure und 420 g Wasser an und treibt die flüchtigen Produkte entweder sofort mit gespanntem Wasserdampf über, oder man vereinigt den Inhalt mehrerer Kolben in einem großen Gefäß, läßt 24 Stunden absitzen, hebert die wäßrige Schicht ab und behandelt dann die zurückgebliebene Chloroformschicht mit Wasserdampf. Um möglichst alles chlorierte Keton zu gewinnen, muß man die Dampfdestillation wenigstens 2 Tage fortsetzen und den Dampf kräftig überhitzen.

Im Destillat trennt man die ölige Schicht vom Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destilliert das Chloroform so gut wie möglich, zuletzt im Luftstrom, ab. Den Rückstand läßt man in dünnem Strahl unter heftigem Umrühren noch warm in 3-prozentige Natronlauge einlaufen, die unverändertes *o*-Kresol und den entstandenen *o*-Oxyaldehyd aufnimmt. Das chlorierte Keton pflegt sich sofort fest abzuscheiden; es wird nach einigen Stunden abgesaugt und auf Ton abgepreßt.

Zur Reinigung nimmt man das grau gefärbte Rohprodukt entweder in Petroläther auf, filtriert, dunstet ein und preßt abermals auf Ton ab, oder

¹⁾ Diese Berichte 33, 4212, 4214 [1902].

man nimmt es, was mehr zu empfehlen ist, in Äther auf, trocknet über Chlorcalcium und destilliert im Vakuum.

Die Ausbeute hat sich leider gegen die früher angegebene — 60 g aus 1 kg Kresol — kaum verbessern lassen. Im günstigsten Falle wurden 110 g Keton aus 1 kg Kresol erhalten; im Durchschnitt betrug die Ausbeute jedoch nur 8.5 % vom Gewicht des Ausgangsmaterials.

So bleibt die Darstellung größerer Mengen des Ketons in einem wissenschaftlichen Laboratorium, das nicht über einen Fabrikraum mit entsprechender technischer Apparatur verfügt, eine ebenso zeitraubende wie umständliche und kostspielige Aufgabe.

Dichlor- β,γ -pulenonenon.

Bei der Darstellung dieses Körpers wurde stets das Mengenverhältnis: 9.5 g Keton, 2.4 g Magnesiumspäne, 16 g Jodmethyl eingehalten. Man kann beliebige Mengen Keton auf einmal verarbeiten. Die Reaktion wird in der gewöhnlichen Weise durchgeführt und verläuft sehr glatt und rasch. Nach vollendeter Reaktion zersetzt man das magnesiumhaltige Produkt durch Eiswasser, das mit etwas Essigsäure versetzt ist, schüttelt die ätherische Lösung mit Soda, trocknet über Chlorcalcium und destilliert direkt im Vakuum. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Die physikalischen Konstanten und Analysen des Körpers sind bereits früher ¹⁾ mitgeteilt worden.

Die Versuche, eine Hydroxyl- oder Ketogruppe in der Verbindung nachzuweisen, können übergangen werden, da sie alle ergebnislos verliefen.

Der Körper wird, wie erwähnt, durch konzentrierte Schwefelsäure umgelagert; dagegen wurde er nach dreitägigem Kochen mit 80-prozentiger Essigsäure oder halbtägigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert zurückgewonnen. Auch als eine Lösung der Substanz in Eisessig mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde und einige Zeit stehen blieb, war keine Einwirkung zu beobachten.

β,γ -Pulenonenon.

Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 30 g des chlorierten β,γ -Pulenonenons in 250 g Eisessig und 50 g Wasser gab man etwa 10–15 g Zinkstaub und einen Tropfen Platinchloridlösung und fügte alle drei Stunden eine neue, ungefähr gleich große Portion Zinkstaub hinzu. Man ließ die Reaktion 4 Tage im Gange, wobei man jeden Morgen das über Nacht ausgeschiedene Zinkacetat und den unverbrauchten Zinkstaub abfiltrierte. Alsdann stumpfte man die Flüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte 39, 3749 [1906].

sigkeit mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion ab, leitete Wasserdampf hindurch, nahm das übergegangene Öl in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte mehrfach im Vakuum.

Man erhielt etwa 3 g eines ganz chlorfreien, wasserhellen Öles, das unter 14 mm Druck bei 61—67° übergegangen war. Eine zweite, etwa ebenso schwere Fraktion, die bei 71—80° unter 15 mm Druck siedete, enthielt noch eine geringe Menge Chlor.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem 120 g chloriertes Keton verarbeitet wurden, ging die Reduktion viel langsamer von statten. Erst als die gleiche Qualität Zinkstaub wie bei dem ersten Versuch verwendet wurde, begann die Reaktion lebhafter zu werden; doch als nach etwa zweiwöchiger Dauer des Versuches das Reaktionsgemisch aufgearbeitet wurde, war doch noch etwa die Hälfte des erhaltenen Öles stark chlorhaltig.

Der chlorfreie Teil siedete unter 22 mm Druck bei 68—73° und wurde mit dem ersten Präparat vereinigt, worauf man das Ganze nochmals rektifizierte.

0.1372 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.1236 g H₂O.

C₉H₁₄O. Ber. C 78.3, H 10.1.

Gef. » 78.7, » 10.1.

Sdp₇₅₇ = 172—174°; Sdp₁₆ = 63—65°.

Spez. Gewicht: d₄^{17.7} = 0.9055.

Brechungsindex: n_C^{17.7} = 1.45305; n_D^{17.7} = 1.45582;

n_F^{17.7} = 1.46277; n_G^{17.7} = 1.46866.

Das Semicarbazon des β,γ-Pulenenons bildet sich bei gelinder Wärme in wäßrig-alkoholischer Lösung und kann aus verdünntem Methylalkohol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert werden.

Glänzende, lanzettförmige Nadeln. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. Schmp. 129°. Wenn die Substanz nicht sehr gut getrocknet worden ist, findet man den Schmelzpunkt leicht niedriger.

0.1405 g Sbst: 27.3 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₀H₁₇ON₃. Ber. N 21.5. Gef. N 21.9.

Durch kalte konzentrierte Schwefelsäure wird das β,γ-Pulenenon in die isomere α,β-Verbindung umgelagert, denn das nach zweitägigem Stehen des Gemisches beim Eingießen in Wasser erhaltene Öl lieferte nach der Reinigung durch Dampfdestillation ein Semicarbazon, das bei 200—201° schmolz und den bei der gleichen Temperatur liegenden Schmelzpunkt des α,β-Pulenenon-Semicarbazons (vergl. unten) in Mischung nicht veränderte.

β,γ-Pulenenol.

Die bei der Reduktion mit Zinkstaub noch chlorhaltig gebliebenen Anteile des Reaktionsproduktes wurden mit Natrium und absolutem

Alkohol in der Siedehitze weiter reduziert. Auf 25 g Öl nahm man 75 g Natrium und 900 g Alkohol. Man trieb das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf über, nahm in Äther auf, schüttelte mehrfach mit Wasser durch, trocknete über geglühtem Natriumsulfat und destillierte im Vakuum.

Beim ersten Male ging die Hauptmenge unter 30 mm Druck zwischen 105° und 120° über. Durch weitere Fraktionierung gelang es, diese in zwei verschiedene Produkte zu zerlegen, von denen das eine bei 82—85° — Hauptmenge bei 84° — (15 mm), das andere bei 100—105° — Hauptmenge bei 104° — (20 mm) überging.

Die höher siedende Fraktion haben wir nicht näher untersucht. In der niedriger siedenden Substanz lag ein β, γ -Pulenenol vor, wenn auch vielleicht noch durch geringe Mengen des Ketons unreinigt.

0.2546 g Sbst.: 0.7250 g CO₂, 0.2522 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.1, H 11.4.

Gef. » 77.7, » 11.1.

Sdp₇₅₄ = 189°.

Spez. Gewicht: $d_4^{18.5} = 0.9209$.

Brechungsindex: $n_C^{18.5} = 1.47113$; $n_D^{18.5} = 1.47398$;

$n_F^{18.5} = 1.48116$; $n_G^{18.5} = 1.48715$.

Daß die Reduktion bei der Bildung eines ungesättigten Alkohols stehen geblieben war, bewies das Verhalten des Körpers gegen Kaliumpermanganat, von dem er schon bei 0° heftig oxydiert wurde.

Einen noch schärferen Beweis bildete die Tatsache, daß der Alkohol durch Chromsäure in das β, γ -Pulenenon zurückverwandelt werden konnte.

Man ließ zu diesem Zweck eine Lösung von 0.75 g Chromtrioxyd in 5 g Eisessig und 0.75 g Wasser zu einer Auflösung von 1.5 g Pulenenol in 10 g Eisessig unter dauerndem Schütteln und Kühlen mit Wasser im Laufe einer halben Stunde zutropfen. Nach üblicher Isolierung und Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in sein Semicarbazon verwandelt. Dieses schmolz für sich und mit dem Semicarbazon des β, γ -Pulenenons gemischt bei 127—128°, war also mit diesem identisch.

Dichlor- α, β -pulenenon.

Zur Umlagerung des β, γ -Derivates in die α, β -Verbindung trägt man es unter Kühlung in die etwa 10-fache Menge konzentrierter Schwefelsäure ein und läßt die dunkelbraunrote Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Wahrscheinlich ist die Umwandlung schon

nach wesentlich kürzerer Zeit vollendet, doch haben wir, um sicher ein reines Produkt zu bekommen, stets die angegebene Zeit eingehalten. Gießt man darauf die Lösung auf Eis, so erstarrt das Reaktionsprodukt krystallinisch und ist so gut wie rein.

In schönen Krystallen gewinnt man den Körper durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther oder beim langsamen Erstarren größerer Mengen geschmolzener Substanz. Oft bilden sich dabei durchsichtige, tafelförmige Krystalle von monoklinem Habitus, die 1.5 cm lang und über 0.5 cm breit und dick sind. Auch beobachtet man vielfach Zwillingsbildung.

Die physikalischen und analytischen Bestimmungen sind bereits (a. a. O.) mitgeteilt worden. Wiederholt sei, daß die Substanz bei 40—41° schmilzt. Von den meisten organischen Mitteln wird sie leicht aufgenommen. In trockenem Schwefelkohlenstoff lagert sie 1 Mol.-Gew. Brom an.

Die Bestimmungen des Siedepunktes ergaben folgende Werte: Sdp₉ = 141—143°; Sdp₂₁ = 159—160°; Sdp₇₅₀ = 278—279° unter Zersetzung.

1.1.4-Trimethyl-4-dichlormethyl-cyclohexanon-3.

10 g Dichlor- α , β -pulenon in 75 ccm absolutem Äther werden unter kräftigem Umschütteln allmählich zu einer Lösung von Magnesiumjodmethyl — aus 4.8 g Magnesium und 32 g Jodmethyl — in 200 ccm Äther gegeben. Mit jedem neuen Zusatz wartet man, bis der anfangs entstehende gelbe Niederschlag wieder verschwunden ist. Man erhitzt dann noch 1—2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden, arbeitet in gewöhnlicher Weise auf und destilliert zum Schluß im Vakuum.

Das gesamte Reaktionsprodukt ging unter einem Druck von 17—18 mm bei 135—145° über und erstarrte in der Vorlage zu einer strahlig-krystallinischen Masse.

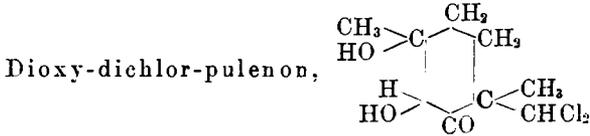
Glänzende, kleine, kurze Prismen aus Petroläther. Schmp. 73°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.1400 g Sbst.: 0.2722 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 0.2346 g CO₂¹⁾. — 0.1802 g Sbst.: 0.2326 g AgCl.

C₁₀H₁₆OCl₂. Ber. C 53.8, H 7.2, Cl 31.8.
Gef. » 53.0, 53.7, » 7.3, » 31.9.

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

1.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1.2-dioxy-cyclohexanon-3.



Oxydiert man das Dichlor- α , β -pulenon in der Kälte mit Kaliumpermanganat, so bleibt die rote Farbe bestehen, sobald die 2 Atomen aktiven Sauerstoffs entsprechende Menge Permanganat verbraucht ist. Dabei bildet sich jedoch kein einheitliches Produkt, sondern neben einem Körper, der durch Aufnahme von zwei Hydroxylen entstanden ist, treten als Produkte weitergehender Oxydation, verbunden mit Aufspaltung des Ringes und Abspaltung von Chlorwasserstoff, sowohl indifferente Substanzen als auch Säuren auf.

Wir verzichten auf die Wiedergabe der einzelnen Versuche und die Aufzählung der verschiedenen, meist nur in geringen Mengen erhaltenen Stoffe und beschränken uns auf die Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des in der Überschrift genannten primären Oxydationsprodukts.

In eine Auflösung von 20 g des chlorierten Ketons in 150 g Aceton und 25 g Wasser trägt man bei einer Temperatur von -5° bis $+5^{\circ}$ in kleinen Portionen 22 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat ein und sorgt dabei durch allmähliches Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure, daß die Flüssigkeit stets schwach sauer reagiert. Unterläßt man den Zusatz von Säure, so wird ein Teil des entstehenden Ketonglykols durch das freie Alkali sofort verändert.

Nach etwa 2 Stunden ist die Oxydation beendet. Man saugt ab, wäscht den Manganschamm erst mit Methylalkohol, dann mit Wasser und läßt nun entweder die ganze Flüssigkeitsmenge freiwillig eindunsten oder bläst bei $30-40^{\circ}$ die Hauptmenge des Acetons ab. Von dem zuerst ausgeschiedenen gelben Öl gießt man die wäßrige Schicht ab, klärt diese durch Zusatz von etwas Methylalkohol und läßt sie weiter eindunsten. Im Laufe von etwa 2 Tagen scheiden sich neben weiteren Mengen von Öl große, durchsichtige, stark glänzende, rhombenförmige Krystalle aus, die man mechanisch von dem Öl trennt. Die verschiedenen öligen Ausscheidungen löst man zusammen in verdünntem Methylalkohol und gewinnt durch Verdunsten dieser Lösung eine weitere Menge von Krystallen. So fährt man fort, bis sich im wesentlichen nur noch Öl abscheidet. Die Ausbeute an Krystallen betrug bei unseren Versuchen nur 10–15% vom Gewicht des angewandten Ketons.

Aus heißem Wasser scheidet sich der Körper in kleinen, derben Krystallen ab; auch aus stark verdünntem Methylalkohol läßt er sich gut umkrystallisieren. In Eisessig und Alkohol ist er leicht löslich. ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Ligroin. Die Verbindung schmilzt bei 70° , erstarrt dann aber wieder und schmilzt zum zweiten

Male gegen 113°. Sie enthält nämlich 1 Mol. Krystallwasser, das sie auf dem Wasserbade rasch, über Schwefelsäure oder Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur in 1—2 Tagen abgibt.

0.9770 g Sbst. verloren in 2 Tagen über Schwefelsäure im Vakuum 0.0699 g an Gewicht.

$C_9H_{14}O_3Cl_2 + H_2O$. Ber. H_2O 7.0. Gef. H_2O 7.2.

Die wasserfreie Substanz scheidet sich aus Ligroin bei laugsamem Verdunsten in diamantglänzenden, flächenreichen, zugespitzten Krystallen aus und schmilzt bei 113—114°. In den meisten Mitteln ist sie leicht löslich. Kocht man sie mit Wasser auf, so krystallisiert beim Erkalten die wasserhaltige Modifikation vom Schmp. 70° aus.

Analysen der wasserhaltigen Substanz:

0.1522 g Sbst.: 0.2315 g CO_2 , 0.0853 g H_2O . — 0.1323 g Sbst.: 0.1449 g AgCl.

$C_9H_{16}O_4Cl_2$. Ber. C 41.7, H 6.2, Cl 27.4.

Gef. » 41.5, » 6.3, » 27.1.

Analysen der wasserfreien Substanz:

0.1048 g Sbst.: 0.1740 g CO_2 , 0.0602 g H_2O . — 0.1241 g Sbst.: 0.2057 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 0.1888 g AgCl. — 0.0662 g Sbst.: 0.0790 g AgCl.

$C_9H_{14}O_3Cl_2$. Ber. C 44.8, H 5.8, Cl 29.5.

Gef. » 45.3, 45.2, » 6.4, 6.3, » 29.2, 29.5.

Wäßrige Laugen nehmen den Körper schon in der Kälte auf, spalten aber sofort Salzsäure aus ihm ab.

Um den Vorgang quantitativ zu verfolgen, löste man 1.4330 g Substanz in überschüssiger *n*-Kalilauge — 5 Mol.-Gew. Kalilauge auf 1 Mol.-Gew. Keton — ließ die Lösung über Nacht stehen und neutralisierte dann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit *n*-Schwefelsäure. Es ergab sich, daß das Keton 17.8 ccm *n*-Kalilauge, d. h. genau die 3 Mol.-Gew. entsprechende Menge, neutralisiert hatte. Bei der Auflösung wird also der Ring durch Anlagerung von 1 Mol. Kaliumhydroxyd aufgesprengt, worauf durch weitere 2 Mol. Kali 2 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff abgespalten werden. Eine Bestimmung des Chlorgehalts in der Flüssigkeit bestätigt dieses Ergebnis. Das entstandene Lacton haben wir nicht weiter untersucht.

Sodalösung wirkt erst in der Hitze auf das Ketoglykol ein; auch in Pyridin kann man es auf 50° erwärmen, ohne daß es sich verändert.

Es wurden daher einige Benzoylierungsversuche in Pyridinlösung angestellt, bei denen teils die wasserhaltige, teils die wasserfreie Modifikation des Ketons verwendet wurde. Man fügte die 2 oder 3 Mol.-Gew. entsprechende Menge Benzoylchlorid zu einer eiskalten Lösung des Ketons in der 10-fachen Menge Pyridin, ließ 5—6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, goß in verdünnte Schwefelsäure und krystallisierte das bald erstarrte Produkt aus 50-prozentiger Essigsäure oder aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin um.

Bei allen Versuchen wurde das gleiche Produkt erhalten, das sich als ein Monobenzoat des wasserfreien Körpers erwies.

0.1957 g Sbst.: 0.1627 g AgCl. — 0.1473 g Sbst.: 0.1228 g AgCl.

$C_{16}H_{18}O_4Cl_2$. Ber. Cl 20.6. Gef. Cl 20.6, 20.6.

Glasglänzende, flache Nadeln und Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Schmp. 182—183°.

Der Benzoessäurerest haftet vermutlich an dem Sauerstoffatom des sekundären Hydroxyls.

α, β -Pulenenon.

90 g Dichlor- α, β -pulenenon wurden 4—5 Tage in der oben angegebenen Weise mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt. Die Gesamtmenge des erhaltenen, noch etwas chlorhaltigen Reduktionsprodukts betrug 31 g. Daraus wurden durch mehrfache Rektifikation im Vakuum schließlich 12 g absolut chlorfreies α, β -Pulenenon gewonnen neben einer weiteren Menge, deren Chlorgehalt nur unbedeutend war.

0.1228 g Sbst.: 0.3535 g CO_2 , 0.1110 g H_2O .

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.3, H 10.1.

Gef. » 78.5, » 10.1.

Spez. Gewicht: $d_4^{16.5} = 0.9317$. Sdp₇₅₃ = 208°. Sdp₁₅ = 86—88°.

Brechungsindex: $n_C^{16.5} = 1.47613$; $n_D^{16.5} = 1.47958$;

$n_F^{16.5} = 1.48884$; $n_G^{16.5} = 1.49688$.

Das Semicarbazon des Ketons schied sich nach 12—14 Stunden aus der wäßrig-alkoholischen Lösung der Komponenten aus und konnte aus verdünntem oder reinem Methylalkohol umkrystallisiert werden.

Flache, glasglänzende Prismen vom Schmp. 200—201°. Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Methylalkohol.

0.1328 g Sbst.: 25.2 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$. Ber. N 21.5. Gef. N 21.7.

Oxydation des α, β -Pulenenons.

6.8 g Keton wurden mit 200 g Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, zusammengebracht und unter kräftigem Schütteln bei einer Temperatur von 0°—10° mit gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, bis die rote Farbe bestehen blieb. Verbraucht wurden 11 g Permanganat, entsprechend 2 At.-Gew. aktiven Sauerstoffs.

Um etwa unverändertes Keton aus dem Manganschlamm zu gewinnen, leiteten wir Wasserdampf durch die Flüssigkeit, doch ging nichts über. Das Filtrat vom Braunstein wurde stark eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert und ungefähr 20-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der über Chlorcalcium getrockneten Auszüge hinterblieb eine butterartige Masse, die beim Verreiben mit kaltem Benzol sich zum Teil löste, während ein anderer Teil als weißes Pulver zurückblieb.

Die Substanz schmolz nach dem Auskochen mit Benzol, in dem sie fast unlöslich ist, bei 145—146°. Sehr leicht wird sie von Wasser aufgenommen und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten in schlecht ausgebildeten Krystallen vom gleichen Schmelzpunkt ab.

Wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, stellt die Verbindung die α, α, α' -Trimethyl- α' -oxy-adipinsäure dar.

0.1477 g Sbst.: 0.2910 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 0.3275 g CO₂, 0.1152 g H₂O.

C₉H₁₆O₅. Ber. C 52.9, H 7.8.

Gef. » 53.7, 53.4, » 7.8, 7.7.

0.0680 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 6.8 ccm ⁿ/₁₀-NaOH, statt ber. für C₇H₁₄O(CO₂H)₂ 6.7 ccm.

Das Silbersalz der Säure wurde auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes als weißer, gallertartiger Niederschlag erhalten. Das Salz ist auch in kaltem Wasser ziemlich löslich.

0.1485 g bei 100° getrocknetes Salz: 0.0759 g Ag.

C₉H₁₄O₅Ag₃. Ber. Ag 51.7. Gef. Ag 51.1.

Einstündiges Kochen mit gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure verwandelte die Substanz in die Wallachsche Trimethyladipinsäure, die an Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen erkannt wurde.

Wenn die Oxydation des α, β -Pulenenons in derselben Weise, jedoch nicht in wäßriger Suspension, sondern in wäßrig-acetonischer Lösung durchgeführt wurde, so entstand nur wenig von der Oxytrimethyladipinsäure, dafür aber in guter Ausbeute die in Benzol leicht lösliche Substanz¹⁾.

Die bei beiden Versuchen entstandenen Proben wurden nach dem Eindunsten der benzolischen Auszüge in viel Ligroin aufgenommen und schieden sich beim langsamen Verdunsten der Lösungen in derben, glasglänzenden, durchsichtigen Krystallen aus, die sofort den Schmelzpunkt der Wallachschen α, α -Dimethyl- γ -acetyl-buttersäure²⁾, 49—50°, zeigten.

Da Wallach nur das Semicarbazon der Säure verbrannt hat, wurde das von uns erhaltene Präparat analysiert.

0.2385 g Sbst.: 0.5310 g CO₂, 0.1893 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.8, H 8.9.

Gef. » 60.7, » 8.9.

Das Semicarbazon schied sich im Laufe eines Tages in glänzenden, derben Krystallen aus und schmolz roh bei 168—169°, einmal aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert bei 169°. Wallach fand 163°.

¹⁾ Bei mehrfachen Oxydationsversuchen nach beiden Arten ergab sich stets der gleiche Unterschied.

²⁾ Ann. d. Chem. 329, 93 [1903].

Die Oxydation der Säure zur α, α -Dimethyl-glutarsäure mit Bromlauge nach Wallachs Vorschrift (a. a. O., S. 97) führte zu einem Öl, das anfangs nicht erstarren wollte. Es wurde daher einige Zeit im Sieden erhalten, dann überdestilliert und durch Kochen mit Wasser in die Säure zurückverwandelt. Nunmehr erstarrte die eingedampfte Lösung rasch zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die nach dem Verreiben mit wenig Benzol bei 79–80° schmolz.

Wallach, der die Säure durch Ausfällen mit Ligroin aus benzoischer Lösung reinigte, erhielt ein bei 82° schmelzendes Präparat.

Pulenol.

α, β -Pulenenon, das noch etwas chlorhaltig war, wurde in bekannter Weise mit Natrium und siedendem Alkohol reduziert. Der entstandene Alkohol siedete unter 17–18 mm Druck bei 86.5°–88.5°, unter 750 mm Druck bei 186–188°.

Die Substanz war jedoch noch nicht ganz rein, da sie von Kaliumpermanganat schon in der Kälte etwas angegriffen wurde, ein Wallach'sches Vergleichspräparat dagegen nicht.

Da nochmalige Reduktion daran nichts änderte, wurden die Verunreinigungen durch Oxydation mit Permanganat zerstört.

Das nunmehr völlig beständige und reine Pulenol besaß folgende Konstanten:

$$d_4^{16.5} = 0.9082. \quad \text{Sdp}_{748} = 185-187^\circ; \quad \text{Sdp}_{23} = 90-92^\circ.$$

$$n_D^{16.5} = 1.46064; \quad n_D^{16.5} = 1.46319; \quad n_F^{16.5} = 1.46961; \quad n_G^{16.5} = 1.47486.$$

Den Geruch fanden wir krauseminzartig.

Pulenenon.

Zu einem auf 30° erwärmten Gemisch von 2.4 g Kaliumbichromat, 1 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Wasser wurden 2 g Pulenol gefügt. Die Masse erwärmte sich und wurde durch zeitweiliges Kühlen des Gefäßes zwischen 40° und 45° gehalten. Zum Schluß wurde allmählich bis auf 60° erwärmt. Während der ganzen Operation wurde kräftig geschüttelt. Das Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf, wusch mehrfach mit Natronlauge, trieb mit Wasserdampf über und rektifizierte es schließlich.

Das Pulenenon siedete unter 750 mm Druck bei 180–182°, unter 39 mm Druck bei 90–92°. Wallach¹⁾ gibt den Sdp. 183° an. In der Kälte wurde das Präparat von Kaliumpermanganat nicht angegriffen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **329**, 87 [1903].

Das äußerst leicht und rasch entstehende Semicarbazon des Ketons schmolz konstant bei 176–177° und bildete derbe, glasglänzende Prismen.

0.1066 g Subst.: 19.8 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₀H₁₉ON₃. Ber. N 21.3. Gef. N 21.2.

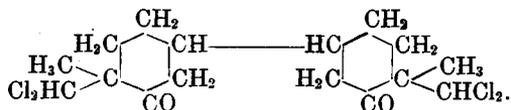
Die letzten Anteile, die aus der Mutterlauge durch Wasser ausgespritzt wurden, besaßen den Schmp. 168°; eine isomere Verbindung konnte daher höchstens in Spuren entstanden sein.

Dagegen lieferte ein nach Wallachs Vorschrift¹⁾ dargestelltes Pulenon-Präparat ein etwas tiefer schmelzendes Semicarbazon, dem kleine Mengen einer Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt beigemischt waren.

Beide Präparate oxydierten wir schließlich nach den Angaben von Wallach²⁾ mit Chromsäure und verarbeiteten das Reaktionsgemisch auf die am leichtesten zu isolierende α,α'-Trimethyl-adipinsäure. In beiden Versuchen wurde diese Substanz ohne Schwierigkeit gewonnen und entsprach in ihren Eigenschaften der von Wallach gegebenen Beschreibung. Nur fanden wir den Schmelzpunkt unseres reinsten, mehrfach aus siedendem Wasser umkrystallisierten Präparates etwas höher als Wallach, nämlich konstant bei 117°, statt bei 114–115°.

Blanc³⁾, der die Säure kürzlich auf anderem Wege dargestellt hat, gibt den Schmelzpunkt zu 113° an.

Bimeres Reduktionsprodukt des Dichlor-α,β-pulenenons,



Wurde das gechlorte α,β-Pulenenon mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, so bildeten sich neben dem flüchtigen Pulenenon größere Mengen eines Harzes, das bei der Dampfdestillation im Kolben zurückblieb. Es ließ sich daraus ein krystallisierter Körper isolieren, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unscharf zwischen 210° und 220° schmolz.

In annähernd quantitativer Ausbeute entsteht die gleiche Substanz, wenn man die Reduktion mit Natrium-amalgam vornimmt. Als in eine Lösung von 10 g Dichlorketon in 200 ccm Alkohol, 24 ccm Eisessig und 30 g Wasser 2 Tage lang bei einer Temperatur von 0–10° 2-prozentiges Natrium-amalgam eingetragen wurde, schieden sich weiße Krystalle in zunehmender Menge ab, ohne daß Kochsalz gebildet wurde. Das Reaktionsprodukt wurde im Soxhlet-Apparat in Äther

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 349 ff. [1896]. ²⁾ Ann. d. Chem. 329, 91 ff. [1903].

³⁾ Bull. soc. chim. [4] 3, 290 [1908].

aufgenommen und darauf der Äther verdampft. Der Rückstand schmolz bei 150—170° und stellte vermutlich ein Gemisch zweier stereoisomerer Körper dar.

Eine leidliche Trennung ließ sich durch wiederholtes Auskochen der Masse mit einem Gemisch von 3 Tln. Ligroin und 1 Tl. Benzol bewirken. Das Ungelöste wurde schließlich aus Benzol umkrystallisiert, doch blieb der Schmelzpunkt unscharf bei 215—225°.

Die Verbindung ist in den meisten Mitteln schwer löslich, bildet feine, seidenglänzende Nadelchen und ist einer Chlorbestimmung zufolge ein hydriertes Diphenylderivat von der oben angegebenen Konstitution.

0.1334 g Sbst.: 0.1849 g AgCl.

$C_{18}H_{26}O_2Cl_4$. Ber. Cl 34.1. Gef. Cl 34.3.

Greifswald. Chemisches Institut.

306. K. Auwers und M. Hessenland:

Umwandlung eines Dichlor- α,β -pulenens in ein $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*p*-xylo.

(Eingeg. am 12. Mai 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Durch die Einwirkung von Alkalien auf die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Pulenonderivate werden diese je nach den Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise verändert, denn unter den Reaktionsprodukten finden sich Ketone, chlorhaltige und chlorfreie Säuren und Kohlenwasserstoffe.

Etwas genauer untersucht wurde vorläufig nur die Umsetzung des Dichlor- $\alpha\beta$ -pulenens vom Schmp. 41° mit alkoholischer Kalilauge.

Die erste Wirkung des Alkalis auf das gechlorte Keton scheint stets der Hauptsache nach in einer Aufspaltung des Ringes zu bestehen, doch haben wir die dabei vermutlich entstehende zweifach gechlorte Säure nicht fassen können, da sie zu leicht weiter verändert wird.

Das erste isolierbare Reaktionsprodukt stellt eine Säure mit einem Chloratom dar, die nach der Gleichung



entstanden ist. Es ist eine gut krystallisierte Verbindung, die bei 141.5° schmilzt und den Charakter einer einbasischen ungesättigten Säure zeigt ¹⁾.

¹⁾ Die erste Darstellung und Analyse dieser Säure rührt von Hrn. Dr. C. Roever her.