

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.

Aber auch diese Substanz erleidet leicht weitere Umwandlungen, so daß wir sie regelmäßig nur in geringen Mengen völlig rein erhalten konnten. Unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure geht sie nämlich in eine chlorfreie Säure von der Formel $C_9H_{12}O_2$ über.

Diese Säure wird in befriedigender Ausbeute gewonnen, wenn man das Keton mit einem kräftigen Überschuß von alkoholischer Lauge einige Zeit kocht. Die direkte Isolierung aus dem Reaktionsgemisch bietet einige Schwierigkeiten. Zweckmäßiger ist es, zunächst das Silbersalz der Säure und aus diesem mit Jodmethyl ihren Methylester darzustellen, der durch fraktionierte Destillation leicht zu reinigen ist. Durch Verseifung des Esters erhält man dann die reine Säure, die große Krystalle vom Schmp. $40-42^\circ$ bildet.

Bei der eben angegebenen Darstellung der Säure bildet sich regelmäßig in größerer oder geringerer Menge ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} , der unter gewöhnlichem Druck bei $135-138^\circ$ siedet. In die gleiche Substanz und Kohlendioxyd zerfällt die Säure vom Schmp. $40-42^\circ$, wenn man sie mit der verdünnten Lösung einer Mineralsäure oder Oxalsäure kocht. Die Spaltung erfolgt sofort und glatt, doch wird die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff vom Sdp. $135-138^\circ$ dadurch beeinträchtigt, daß er sich schon während der Operation zum Teil polymerisiert. Bei Anwendung von Oxalsäure scheint die Ausbeute erheblich besser zu sein; Sicheres können wir darüber noch nicht sagen, da wir diese Säure erst bei der letzten Darstellung des Kohlenwasserstoffs anwendeten und durch einen Zufall das in reichlicher Menge entstandene Rohprodukt nicht sofort gereinigt werden konnte und sich beim Stehen über Nacht bereits weitgehend polymerisiert hatte.

Zur Aufklärung der Konstitution der einzelnen Verbindungen suchten wir zunächst den hydroaromatischen Kohlenwasserstoff in ein bekanntes Benzolderivat überzuführen. Nach der Struktur des Ausgangsmaterials war in dem Kohlenwasserstoff ein Dihydroxylol zu vermuten; festzustellen war, zu welcher Reihe es gehörte.

Ein Bromierungsversuch lieferte kein unzweideutiges Ergebnis, dagegen bewies der Verlauf der Nitrierung, daß ein Dihydroderivat des *p*-Xylols vorlag. Es entstand nämlich zunächst ein Gemisch der beiden bekannten Dinitro-*p*-xylole, das durch stärkere Nitrierung in das Trinitro-*p*-xylol übergeführt wurde.

Im Einklang damit erwies sich die chlorfreie Säure als eine Dihydro-*p*-xylolsäure, denn als an ihren Ester ein Mol. Brom angelagert und das Additionsprodukt durch kochendes alkoholisches Kali zersetzt wurde, erhielt man eine Säure, die bei $131-133^\circ$ schmolz und die Eigenschaften der sogen. Isoxylolsäure oder richtiger *p*-Xylol-

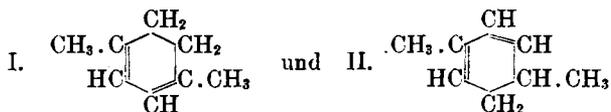
säure = 1.4-Dimethyl-benzoessäure-(2) aufwies. Zur Sicherheit wurde diese Säure auch aus *p*-Xylidin dargestellt. Das erhaltene Präparat schmolz bei 132—134°, und ein Gemisch beider Proben zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Es war nun noch die Lage der doppelten Bindungen in dem Dihydroxyol und seiner Carbonsäure zu ermitteln.

Die optische Untersuchung des Kohlenwasserstoffs führte anfänglich zu schwankenden Ergebnissen, da nicht sofort erkannt wurde, daß die Substanz sich auch in reinstem Zustand bald zu polymerisieren beginnt. Spätere Bestimmungen, zu denen ausschließlich frische Präparate benutzt wurden, ließen dagegen keinen Zweifel daran, daß der Körper ein abnorm hohes molekulares Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzt, und zwar war die Exaltation um so bedeutender, je unmittelbarer die Untersuchung auf die Darstellung folgte.

	M_{α}	M_D	M_{β}	M_{γ}	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_8H_{12}\frac{1}{2}$	35.82	36.03	—	—	1.20
Gefunden	36.30	36.57	37.29	37.94	1.64
	—	36.71	—	—	—
	36.64	36.92	37.68	38.37	1.71

Aus dem optischen Verhalten war zu schließen, daß sich die beiden Doppelbindungen der Substanz in konjugierter Lage befinden, und es kamen somit von den vier der Theorie nach möglichen strukturverschiedenen Dihydro-*p*-xylolen nur die beiden Verbindungen



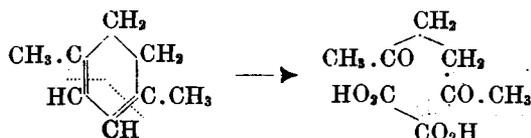
in Frage.

Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wurde der Kohlenwasserstoff bei niedriger Temperatur vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die Reaktion verlief nicht glatt, doch konnte aus der alkalisch reagierenden Flüssigkeit mit Wasserdampf eine Substanz abgetrieben werden, die Ketoncharakter besaß und mit Jod und Alkali Jodoform lieferte.

In Betracht kamen Aceton und Acetylaceton. Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß sich diese beiden Verbindungen mit Hilfe von *p*-Nitrophenylhydrazin nicht nur aus verdünnter Lösung niederschlagen, sondern auch von einander trennen lassen, wurde das gesamte Destillat mit *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt und der entstandene Niederschlag in der im experimentellen Teil angegebenen Weise untersucht. Es ergab sich, daß ein Gemisch der *p*-Nitrophenyl-

hydrazone der beiden genannten Ketone vorlag. Das Derivat des Acetylacetons machte den geringeren Teil aus, konnte aber mit aller Sicherheit und Schärfe identifiziert werden.

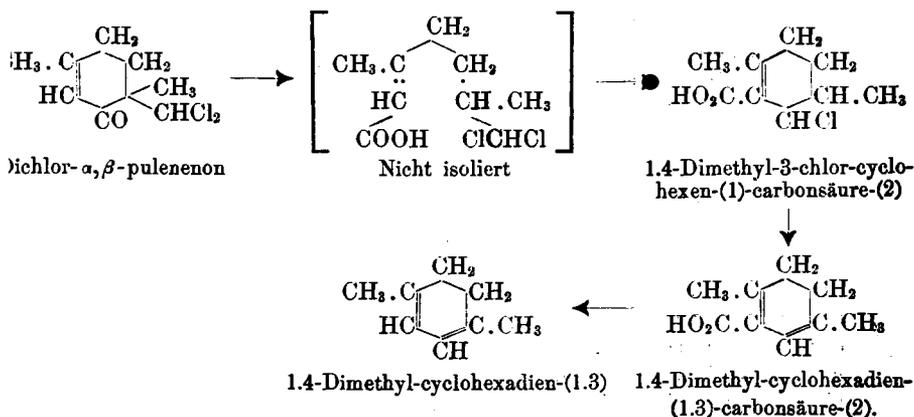
Der Nachweis von Acetonyl-aceton unter den Oxydationsprodukten des Kohlenwasserstoffs entscheidet zugunsten der Formel I:



Ein Kohlenwasserstoff der Formel II würde die Entstehung von Brenztraubensäure und Methylbernsteinsäure erwarten lassen, nach denen wir unter den sauren Produkten der Oxydation vergeblich gesucht haben.

Daß die Menge des erhaltenen Acetylacetons nur gering war, ist wohl begreiflich, da dieses Keton von Kaliumpermanganat selber leicht oxydiert wird, wobei unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen Aceton und Essigsäure entstehen werden.

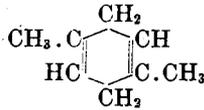
Der Weg, der vom zweifach gechlorten α, β -Pulenenon zum Dihydroxylol führt, läßt sich auf Grund unserer im Vorstehenden skizzierten Versuche durch folgende Formelreihe bezeichnen, aus der gleichzeitig die Konstitution der verschiedenen Zwischenprodukte zu ersehen ist.



Ob unser $\beta^1,3$ -Dihydro-*p*-xylol isomer oder identisch ist mit dem von A. v. Baeyer¹⁾ aus Succinylobernsteinsäureester darge

¹⁾ Diese Berichte 25, 2122 [1892].

stellten Dihydro-*p*-xylole, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, da dieser Kohlenwasserstoff bisher nur flüchtig untersucht worden ist. Indessen vermutet v. Baeyer in ihm das isomere $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-*p*-xylole



Die Siedepunkte und Dichten der bis jetzt beschriebenen Dihydroxylole sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Name	Formel	Siedepunkt	Dichte
1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.4) ¹⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{CH}=\text{CH}$ $\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}=\text{CH}$	111°	0.8153 $\left(\frac{15}{15}\right)$
1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5) ²⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{CH}=\text{CH}$ $\text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{CH}_2$	135—137° (korr.)	0.8433 $\left(\frac{18}{18}\right)$
Dihydro- <i>o</i> -xylole ³⁾	?	134—135°	—
1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3) ⁴⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}$	132—134°	0.8275 (20)
1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(4.6) ⁵⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH} \text{---} \text{CH}=\text{CH}$	128—130°	0.8203 $\left(\frac{18}{18}\right)$
1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH} \text{---} \text{CH}$ $\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$	135—138°	0.8314 $\left(\frac{19}{4}\right)$
Dihydro- <i>p</i> -xylole (v. Baeyer)	?	133—134°	—

Unsere Dihydro-*p*-xylylsäure gehört zu den noch wenig bekannten Cyclohexadien-monocarbonsäuren. Sie ist wesentlich be-

¹⁾ Crossley und Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **82**, 821 [1902]. — Harries (Ann. d. Chem. **328**, 97 [1903]) hat bereits den auffallend niedrigen Siedepunkt dieser Substanz hervorgehoben und auf Grund dieser und anderer Eigentümlichkeiten des Körpers die Richtigkeit der angenommenen Konstitutionsformel bezweifelt. In einer soeben erschienenen Arbeit (Journ. Chem. Soc. **93**, 629) halten indessen Crossley und Renouf die Formel aufrecht und geben gleichzeitig an, daß ein Produkt, in dem sie ein Gemisch ungefähr gleicher Mengen der beiden 1.1-Dimethyl-cyclohexadiene erblicken, sehr ähnliche Konstanten wie der früher beschriebene Körper besitze.

²⁾ Harries und Antoni, Ann. d. Chem. **328**, 109 [1903].

³⁾ Piccard, diese Berichte **25**, 2453 [1892]. — Nicht ganz rein.

⁴⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **258**, 327 [1890].

⁵⁾ Harries, diese Berichte **35**, 1175 [1902]; Harries und Antoni, Ann. d. Chem. **328**, 114 [1903].

ständiger als die von Eichengün und Einhorn¹⁾ dargestellte Dihydrobenzoesäure. Denn weder reduziert sie ammoniakalische Silberlösung, noch läßt sie sich durch Erhitzen auf höhere Temperatur zu der entsprechenden aromatischen Säure oxydieren. Dagegen ist ihr Kupfersalz wie das der Dihydrobenzoesäure hellgrün gefärbt.

Zwischen 150° und 160° beginnt die Säure Kohlendioxyd abzuspalten; zwischen 170° und 180° ist die Zersetzung lebhaft. In dieser Beziehung ist unsere Säure weniger beständig als die Baeyersche Dihydrocuminsäure²⁾, die unter 14 mm Druck bei 176° unzersetzt destilliert.

Eine von Bentley und Perkin³⁾ gewonnene Verbindung, in der vielleicht eine isomere Dihydro-*as.-o.*-xylylsäure vorliegt, ist noch nicht näher beschrieben worden.

Experimentelles.

Monochlor-tetrahydro-*p.*-xylylsäure

[1.4-Dimethyl-3-chlor-*l'*-tetrahydrobenzoesäure-(2)].

Zu einer Auflösung von 20 g Dichlorpulenon (1 Molgewicht) in 75 g Alkohol, die auf dem Wasserbade erwärmt wurde, ließ man im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stdn. eine konzentrierte alkoholische Lösung von 2 Molgew. Ätzkali tropfen und kochte zum Schluß noch $\frac{1}{4}$ Stde. Aus der fast neutral reagierenden Flüssigkeit verdampfte man den Alkohol, nahm den Rückstand in wenig Wasser auf, entfernte indifferente Beimengungen durch Äther und zog nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Flüssigkeit gleichfalls wiederholt mit Äther aus. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Auszüge, ein bräunliches Öl, wurde mehrfach mit Barytwasser durchgeschüttelt, wobei eine gewisse Menge Harz ungelöst blieb. Aus der Barytlauge setzte man die Säure wieder in Freiheit, nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und entfernte schließlich den Äther möglichst vollständig, indem man auf etwa 30° erwärmte und einen Luftstrom durchsaugte.

Nach 1—2 Tagen begannen sich aus dem gelblichen Öl Krystalle abzuscheiden, deren Menge langsam zunahm, jedoch verhältnismäßig gering blieb. Sie wurden durch Verreiben mit Ligroin von dem anhaftenden Öl getrennt und aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert.

Feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 141.5°. In den meisten Mitteln leicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte **23**, 2886 [1890]; **26**, 454 [1893].

²⁾ Diese Berichte **29**, 1926 [1896].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **71**, 172 [1897].

0.1294 g Sbst.: 0.2749 g CO₂, 0.1294 g H₂O. — 0.0893 g Sbst.: 0.0674 g AgCl.

C₉H₁₃O₂Cl. Ber. C 57.3, H 6.9, Cl 18.6.

Gef. » 57.9, » 7.7, » 18.7.

Die gleiche Säure wurde erhalten, als bei einem anderen Versuch Dichlorpulenonen mit 3 Molgew. Ätzkali in alkoholischer Lösung eine Woche bei Zimmertemperatur stehen blieb und dann das Reaktionsgemisch in ähnlicher Weise aufgearbeitet wurde.

1.3-Dihydro-*p*-xylylsäure

[1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2)].

Erwärmte man eine Auflösung von Dichlor- $\alpha\beta$ -pulenonen (1 Molgew.) und Ätzkali (5—10 Molgew.) in absolutem Alkohol auf dem Wasserbad, so trat nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Chlorkalium eine so heftige Reaktion ein, daß man das Gefäß durch Wasser kühlen mußte, namentlich wenn man größere Mengen — z. B. 55 g Keton, 140 g Ätzkali und 600 g Alkohol — verarbeitete. Zur Vollendung der Reaktion kochte man darauf noch so lange, bis kein weiteres Chlorkalium ausfiel. Beim Abdampfen des Alkohols ging regelmäßig ein indifferentes, chlorfreies Öl mit über, doch wechselte dessen Menge bei den einzelnen Versuchen ziemlich stark. Es erwies sich als identisch mit dem später aus der Dihydroxylylsäure gewonnenen Dihydro-*p*-xylo. Die Einzelheiten dieser Untersuchung können übergangen werden.

Das vom größten Teil des Alkohols befreite Reaktionsgemisch kühlte man auf 0° ab und säuerte dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an. Es schied sich ein bräunliches Öl ab, das den Charakter einer ungesättigten Säure zeigte, jedoch trotz des großen Überschusses von Alkali, der bei der Darstellung angewandt worden war, stets mehr oder weniger Chlor enthielt.

Versuche, reine Salze der Säure darzustellen und aus ihnen die chlorfreie Säure zu gewinnen, scheiterten; ebenso wenig ließ sich die rohe Säure durch Destillation im Vakuum reinigen, da sie hierbei Kohlendioxyd abspaltete.

Man ging daher zur Darstellung eines Esters der Säure über und verwandelte sie zu diesem Zweck zunächst in ihr Silbersalz, das durch Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen, durch Kochen mit Tierkohle entfärbten Lösung des Natriumsalzes als weißer Niederschlag erhalten wurde. Das Salz stellt in trockenem Zustand ein sehr lockeres Pulver dar und färbt sich rasch dunkel.

In einem Präparat wurde der Silbergehalt bestimmt: Gef. Ag 40.3, statt ber. für C₉H₁₁O₂Ag: Ag 41.7: diese Probe war also leidlich rein.

Zur Umwandlung in den Methyl ester verteilte man das Salz in der 3—4-fachen Gewichtsmenge Äther, fügte 2—3 Molgew. Jodmethyl hinzu

und kochte das Gemisch auf dem Wasserbad. Es dauerte ungefähr 10 Stdn., bis die Umsetzung vollendet war. Durch mehrfache Fraktionierung im Vakuum wurde schließlich ein völlig chlorfreies Produkt erhalten, das unter einem Druck von 10 mm konstant bei 79—81° siedete. Die Ausbeute an reinem Ester betrug beispielsweise 10 g aus 25 g Silbersalz. Die Menge der höher siedenden, chlorhaltigen Beimengungen war stets gering.

0.1561 g Sbst.: 0.4056 g CO₂. 0.1228 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 0.5794 g CO₂, 0.1732 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.3, H 8.4.
Gef. » 70.9, 71.2, » 8.8, 8.7¹⁾.

Dichte und Brechungsindices der Substanz wurden an drei Präparaten verschiedener Darstellungen bestimmt. Das letzte von ihnen wurde unmittelbar nach der Darstellung untersucht; die an ihm beobachteten, unter III. verzeichneten Werte dürfen als die zuverlässigsten betrachtet werden, doch sind die Unterschiede in den Einzelbestimmungen überhaupt nur gering.

Spez. Gewicht: I. $d_4^{17} = 1.0036$; daraus $d_4^{20} = 1.001$;
II. $d_4^{18} = 1.0026$; » $d_4^{20} = 0.997$;
III. $d_4^{18} = 0.9965$; » $d_4^{20} = 0.995$.

Brechungsindex:

I. $n_C^{18.8} = 1.47320$; $n_D^{18.8} = 1.47643$; $n_F^{18.8} = 1.48488$; $n_{G'}^{18.8} = 1.49183$.
II. $n_C^{18.0} = 1.47358$; $n_D^{18.0} = 1.47643$; $n_F^{18.0} = 1.48458$; $n_{G'}^{18.0} = 1.49173$.
III. $n_C^{18.2} = 1.47191$; $n_D^{18.2} = 1.47545$; $n_F^{18.2} = 1.48380$; $n_{G'}^{18.2} = 1.49125$.²⁾

Die Polymerisation des Esters geht nur langsam vor sich, denn im Laufe mehrerer Wochen wurde das anfangs leicht bewegliche Öl zwar erheblich dickflüssiger, enthielt jedoch, wie eine fraktionierte Destillation ergab, immer noch beträchtliche Mengen der ursprünglichen Substanz.

Der Ester wurde durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Kochen mit alkoholischer Lauge verseift. Man verdünnte darauf mit Wasser, verjagte den Alkohol und säuerte die eiskalte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an. Die Dihydro-*p*-xylylsäure schied sich zunächst ölig ab, erstarrte aber im Laufe einiger Stunden und wurde zur Reinigung entweder durch Wasser aus stark gekühlter, methylalkoholischer Lösung ausgespritzt oder aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert.

¹⁾ Beide Verbrennungen verliefen etwas zu rasch; von einer nochmaligen Wiederholung wurde abgesehen, da die Verbrennung der freien Säure stimmende Werte lieferte.

²⁾ Die diesen Daten entsprechenden Werte des Mol.-Refraktion und -Dispersion sind in der folgenden Mitteilung zusammengestellt.

Aus diesem Mittel scheidet sich die Substanz bei langsamer Verdunstung in derben, glasglänzenden, flachen Platten aus. Die Säure ist im allgemeinen sehr leicht löslich und schmilzt bei 40—42°.

0.1265 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0916 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.1, H 7.9.

Gef. » 71.5, » 8.1.

Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung unzersetzt flüchtig. Fügt man jedoch etwas Mineralsäure oder Oxalsäure hinzu, so trübt sich nach kurzem Erhitzen die klare Lösung infolge der Bildung des in Wasser kaum löslichen Dihydroxylols. Auch beim Kochen alkalischer Lösungen der Säure tritt der Geruch nach diesem Kohlenwasserstoff auf.

Erhitzt man die Dihydroxylylsäure für sich, so beobachtet man bei etwa 155° den Beginn der sichtbaren Zersetzung; 20° höher ist die Entwicklung von Kohlendioxyd sehr lebhaft.

Sowohl die freie Säure wie ihr Methylester nehmen in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff oder Eisessig ein Mol. Brom auf; bei weiterem Zusatz von Brom verschwindet dessen Farbe auch bei längerem Stehen des Gemisches nicht mehr.

Die dabei entstehenden, zum Teil gut krystallisierten Produkte haben wir nicht untersucht, sondern das Anlagerungsprodukt von Brom an den Ester durch allmähliches Eintragen in kochende alkoholische Kalilauge sogleich zersetzt.

Nachdem die Abscheidung von Bromkalium vollendet zu sein schien, trieb man den Alkohol im Dampfstrom ab. Hierbei gingen nur wenige Tropfen eines indifferenten Öles mit über, reichliche Mengen von weißen Krystallen dagegen, als man den Kolbenrückstand nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zum zweiten Male mit Wasserdampf behandelte.

Die Substanz, eine gesättigte, bromfreie Säure, schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 131—133° und erwies sich als *p*-Xylylsäure.

Zur Darstellung eines Vergleichspräparates führte man das aus *p*-Xylidin erhaltene Nitril der Säure durch 8-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali in das Amid — Schmp. 186—187° — über und verwandelte dieses durch kurzes Aufkochen mit 85-prozentiger Schwefelsäure in die Säure. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz das Präparat bei 133—134°. Jacobsen¹⁾ gibt 132° an.

Δ^{1,3}-Dihydro-*p*-xylol.

Zur Gewinnung dieses Körpers verfährt man wie bei der Darstellung der eben beschriebenen Säure, kühlt jedoch die alkalische

¹⁾ Diese Berichte 14, 2111 [1881].

Flüssigkeit nach der Behandlung mit Wasserdampf vor dem Ansäuern nicht ab, sondern übersättigt sie heiß mit verdünnter Schwefelsäure oder besser Oxalsäure und leitet sofort zum zweiten Male Wasserdampf hindurch. Das in reichlicher Menge übergegangene Öl wird in Äther aufgenommen, getrocknet und bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum fraktioniert.

Wasserhelles, leicht bewegliches, angenehm ätherisch riechendes Öl, das sich, namentlich in feuchtem Zustande, rascher polymerisiert als der Dihydroxylylsäuremethylester. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit orangeroter Farbe, in alkoholischer Schwefelsäure rein gelb. Seine Lösung in Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure ist anfangs rötlich und wird dann gelb.

0.0996 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

C₈H₁₂. Ber. C 88.9, H 11.1.

Gef. » 88.5, » 11.3.

Auch von dieser Verbindung wurden die physikalischen Konstanten mehrfach an Präparaten verschiedener Darstellungen bestimmt. Wir geben hier nur die Werte wieder, die bei frischen Präparaten erhalten wurden; am zuverlässigsten sind die unter III angegebenen Zahlen, die sich auf eine unmittelbar nach der Darstellung mit besonderer Sorgfalt untersuchte Probe beziehen.

Spez. Gewicht: I. $d_4^{19} = 0.8367$; daraus ber. $d_4^{20} = 0.836$.

» » II. $d_4^{18.2} = 0.8339$; » » $d_4^{20} = 0.832$.

» » III. $d_4^{18} = 0.8314$; » » $d_4^{20} = 0.830$.

Brechungsindex: I. $n_C^{19.5} = 1.47467$; $n_D^{19.5} = 1.47888$;

$n_F^{19.5} = 1.48983$; $n_G^{19.5} = 1.49998$.

II. $n_D^{19.6} = 1.47800$.

III. $n_C^{19} = 1.47535$; $n_D^{19} = 1.47966$; $n_F^{19} = 1.49129$; $n_G^{19} = 1.50191$.

Bei der Bromierung des Kohlenwasserstoffs nach der Bodroux'schen Methode entstand ein Produkt, das unscharf zwischen 240° und 247° schmolz und nicht sicher mit einem der ähnlich schmelzenden Vergleichspräparate aus den drei Xylole identifiziert werden konnte.

Zweckmäßiger erwies sich die Nitrierung, die nach bekannter Vorschrift ausgeführt wurde. Wir trugen unseren Kohlenwasserstoff unter Eiskühlung in ein Gemisch von 3 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure ein, ließen 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmten 1 Stunde auf dem Wasserbade und kochten schließlich 1—2 Minuten. Beim Eingießen in Wasser schied sich eine feste Substanz aus, die aus Methylalkohol in bräunlichgelben Nadeln vom Schmp. 95—99° kristallisierte. Der

Vergleich zeigte, daß in diesem Produkt ein Gemisch der beiden Dinro-*p*-xylole vorlag.

Durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salpetersäure (1 Vol.) und Schwefelsäure (2 Vol.) entstand aus jenem Mischprodukt Trinitro-*p*-xylole vom Schmp. 136—139°. Das Vergleichspräparat aus *p*-Xylole schmolz bei 135—138°; ebenso das Gemisch beider Proben.

Überdies wurde der Stickstoffgehalt der aus dem Dihydroxylole gewonnenen Substanz bestimmt.

0.1655 g Subst.: 23.4 ccm N (8°, 765 mm).

$C_8H_7O_6N_3$. Ber. N 17.4. Gef. N 17.2.

Oxydation des Dihydro-xylole.

Da beim oxydativen Abbau des Kohlenwasserstoffs Acetylacetone und Acetone auftreten konnten, wurden Vorversuche über Nachweis und Trennung dieser beiden Ketone angestellt. Es ergab sich, daß beide die Jodoformreaktion und die Legalsche Probe in gleicher Weise geben. Eher konnten die Semicarbazone zur Unterscheidung dienen, denn das in Wasser schwerer lösliche Derivat des Acetylacetons fällt noch bei einer Verdünnung von 1 : 3000 aus und schmilzt beträchtlich höher als das Semicarbazone des Acetons, nämlich bei 223—224°, statt bei 187°.

Noch geeigneter erwies sich indessen das von Bamberger¹⁾ zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen warm empfohlene *p*-Nitrophenylhydrazin. Das salzsaure Salz dieser Base scheidet selbst aus sehr verdünnten wäßrigen Lösungen beide Ketone entweder sofort oder nach einigem Stehen aus. Das bereits bekannte *p*-Nitrophenylhydrazone des Acetons schmilzt bei 149—150° — Bamberger und Sternitzki²⁾: 148—148.5° — und ist in den meisten organischen Mitteln, wenigstens in der Wärme, leicht löslich.

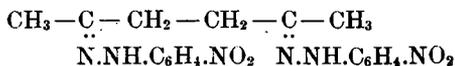
Das bisher noch nicht dargestellte Derivat des Acetylacetons wird dagegen von den meisten Lösungsmitteln selbst in der Hitze nur schwierig aufgenommen. Der Schmelzpunkt der Rohprodukte lag in der Regel bei 202°; kochte man die lebhaft gelb gefärbte Masse mit Alkohol aus, so schmolz der Rückstand bei ungefähr bei 210°. Zum Umkrystallisieren eignet sich siedender Amylalkohol. Noch besser nimmt man jedoch das Hydrazone in heißem Essigester, in dem es sich mit tiefgelber Farbe löst, auf und fügt Petroläther hinzu: die Substanz scheidet sich dann in charakteristisch geformten, sternförmig ver-

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1806 [1899].

²⁾ Diese Berichte **26**, 1306 [1893]. — Dakin (Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1259) gibt 149° an.

wachsenen, spitzen, orangefarbenen Krystallen aus. Den Schmelzpunkt der umkrystallisierten Präparate fanden wir regelmäßig bei 210—212°.

Der Körper ist ein Osazon von der Formel



0.1489 g Subst.: 28.0 ccm N (18°, 760 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. N 21.9. Gef. N 21.7.

Als Beispiel für die von uns mehrfach durchgeführte Oxydation des Kohlenwasserstoffs möge der folgende Versuch dienen.

Eine Suspension von 6.5 g Dihydroxylol in 400 ccm Wasser wurde auf 0° abgekühlt und allmählich mit einer Lösung von 17.5 g Kaliumpermanganat in 900 ccm Wasser versetzt. Während der ganzen Zeit wurde durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur auf 0° gehalten und das Gemisch kräftig geschüttelt. Sobald alles Permanganat verbraucht war, blies man Wasserdampf durch die Flüssigkeit und fing das Destillat in Fraktionen von je 100 ccm auf. Nach der fünften Fraktion ließ sich im Destillat kein Keton mehr nachweisen.

Mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin entstand nach einiger Zeit ein flockiger, gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen zum Teil gegen 150°, zum Teil bei höherer Temperatur schmolz. Siedender Alkohol entzog dem Gemisch den niedriger schmelzenden Bestandteil; der Schmelzpunkt des Rückstandes lag nunmehr über 200°, war jedoch noch unscharf. Aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther erhält man die Substanz in der für das *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetonylacetons charakteristischen Krystallen. Das Präparat schmolz bei 206°, eine Mischung von ihm und dem Derivat des reinen Acetonylacetons bei 208—210°; an der Identität war somit nicht zu zweifeln.

Bei einem andern Versuch schmolz das Rohprodukt erst bei 196—205°, bestand also zum größten Teil aus dem Derivat des Acetonylacetons.

Die bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs neben den Ketonen entstandenen sauren Produkte haben wir nicht näher untersucht, nur festgestellt, daß in dem öligen Gemisch weder eine Ketonsäure, noch Methylbernsteinsäure nachzuweisen waren.

Greifswald, Chemisches Institut.