

Di-naphthylen-naphthyl-methyl,  $\left[ \langle \text{C}_{10}\text{H}_6 \rangle \text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 \right]$ .

Beim Eintragen von molekularem Silber in die gelbe Lösung von Dinaphthylen-naphthyl-chlormethan entsteht eine in der Aufsicht tief dunkelgrün, in der Durchsicht rot gefärbte Flüssigkeit. Diese Farbvertiefung erinnert an die Bildung von Triphenylmethyl und analogen Körpern, die beim Behandeln von Carbinolchloriden mit Silber entstehen. Diese grüne Lösung des entsprechenden Dinaphthylen-naphthyl-methyls ist aber gegen Luftsauerstoff ganz beständig, so daß sich nach dem Verdampfen der Lösung im Vakuum und Umkrystallisieren aus heißem Ligroin der halogenfreie Kohlenwasserstoff als dunkelgrünes, krystallinisches Pulver gewinnen läßt, das gegen 180° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr mit blauer Farbe wie das Chlorid, sondern mit intensiv carminroter Farbe löst. Die grüne Lösung des Kohlenwasserstoffs entfärbt sich auf Zusatz von Zink und Salzsäure augenblicklich.

Eine vorläufige Ermittlung des Molekulargewichts ergab, daß auch das Dinaphthylen-naphthyl-methyl wahrscheinlich zum Teil ein verdoppeltes Molekül besitzt.

0.1692 g Dinaphthylen-naphthyl-chlormethan, entsprechend 0.1551 g Dinaphthylen-naphthyl-methyl wurden im Gefrierapparat in einer Wasserstoff-Atmosphäre in Benzol gelöst, während 8 Tagen mit 3.9 g molekularem Silber behandelt, bis eine konstante Gefrierpunktserniedrigung von 0.195° eintrat.

$\text{C}_{31}\text{H}_{19}$ .	Mol.-Gew.	Ber. 391.		
( $\text{C}_{31}\text{H}_{19}$ ) <sub>2</sub> .	»	» 782.	Gef. 544.	

### 352. K. Auwers und F. von der Heyden: Dichlor-cyclohexenone und Cyclohexadiene aus *o*-Kresol.

(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

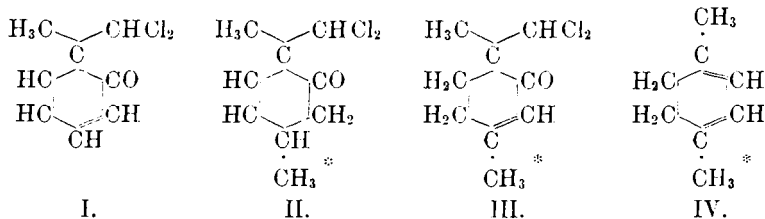
Vor ungefähr einem Jahr<sup>1)</sup> hat der eine von uns in Gemeinschaft mit M. Hessenland über eine Reihe dreifach methylierter Cyclohexenone berichtet, die als Pulenenderivate bezeichnet wurden, da sie ungesättigte Abkömmlinge des bekannten Puletons darstellten. Gleichzeitig<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß man aus diesen Substanzen hydroaromatische Kohlenwasserstoffe gewinnen könne, von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1790 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1816, 1828 [1908].

denen zunächst das 1,3-Dihydro-*p*-xylol oder 1,4-Dimethyl-cyclohexadien-(1,3) genauer untersucht wurde.

Als Ausgangsmaterial für jene Versuche diente das aus *o*-Kresol, Chloroform und Alkali entstehende Keton I, das zunächst durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl in die Verbindung II übergeführt wurde. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure lagerte die zweite Substanz in das isomere Keton III um, und aus diesem wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali der Kohlenwasserstoff IV erhalten.



Nach dem Vorbild dieser Synthesen haben wir eine Anzahl homologer Verbindungen dargestellt, in denen das durch einen Stern bezeichnete Methyl durch Äthyl oder Isopropyl ersetzt ist. Dabei leitete uns erstens die Absicht, an Substanzen von unzweifelhafter Einheitlichkeit und sicher bekannter Konstitution weiter den Einfluß zu studieren, den die Lage der Doppelbindungen auf die physikalischen, namentlich die optischen, Eigenschaften cyclischer Verbindungen ausübt. Zweitens aber hofften wir, auf diesem Wege in verhältnismäßig einfacher Weise vom *o*-Kresol zu reinem  $\alpha$ -Terpinen zu gelangen, das nach Wallachs<sup>1)</sup> neuesten Forschungen einen wesentlichen Bestandteil der bis jetzt erhaltenen Terpinen-Präparate bildet.

Bei der Darstellung der homologen Ketone, namentlich der Isopropylverbindung, erhielt man anfangs unbefriedigende Ausbeuten, da namentlich die Bildung von Magnesiumjodisopropyl und dessen Umsetzung mit dem Keton wenig glatt verlief. Diese Schwierigkeiten verschwanden jedoch, als man das Magnesium zuvor sehr kräftig mit Jodmethyl anätzte; die Ausbeuten betragen alsdann, wie bei dem Anfangsglied der Reihe 80% der Theorie und darüber. Näheres siehe im experimentellen Teil.

Einen Überblick über die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung der Ketone gibt die folgende Tabelle. Die einzelnen Zahlen sind zum Teil die Mittelwerte mehrerer, fast in allen Fällen gut übereinstimmender Beobachtungen, die an reinen Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden. Zur leichteren Vergleichung sind die Dichten und Brechungsindices auf die Normaltemperatur von 20°

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **362**, 293 [1908].

die Siedepunkte auf den Normaldruck von 15 mm umgerechnet worden. Die Originalbestimmungen sind zum Teil schon früher mitgeteilt worden, zum Teil finden sie sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Von der großen Zahl der optischen Konstanten haben wir nur die Werte für  $n_D$ ,  $M_\alpha$ ,  $M_D$  und  $M_\gamma - M_\alpha$  in die Tabelle aufgenommen.

Der Kürze halber bezeichnen wir die Verbindung II als die »nicht-konjugierte«, die Substanz III als die »konjugierte« Form des »Methylkörpers« usw.

	Sdp <sub>15</sub>	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für Methylkörper	—	—	—	50.71	51.11	1.45
Gef. für nicht-konj. Form	125 <sup>o</sup>	1.202	1.501	<b>50.43</b>	<b>50.85</b>	<b>1.46</b>
				— 0.28	— 0.26	+ 0.01
» » konj. Form	151 <sup>o</sup>	1.227	1.526	<b>51.41</b>	<b>51.73</b>	<b>1.86</b>
				+ 0.70	+ 0.62	+ 0.41
Ber. für Äthylkörper	—	—	—	55.28	55.71	1.56
Gef. für nicht-konj. Form	137 <sup>o</sup>	1.167	1.502	<b>55.63</b>	<b>55.95</b>	<b>1.65</b>
				+ 0.35	+ 0.24	+ 0.09
» » konj. Form	161 <sup>o</sup>	1.194	1.522	<b>56.06</b>	<b>56.45</b>	<b>2.03</b>
				+ 0.78	+ 0.74	+ 0.47
Ber. für Isopropylkörper	—	—	—	59.86	60.32	1.67
Gef. für nicht-konj. Form	148 <sup>o</sup>	1.140	1.501	<b>60.34</b>	<b>60.66</b>	<b>1.75</b>
				+ 0.48	+ 0.34	+ 0.08
» » konj. Form	168 <sup>o</sup>	1.162	1.516	<b>60.63</b>	<b>61.05</b>	<b>2.18</b>
				+ 0.77	+ 0.73	+ 0.51

Die Tabelle läßt den Zusammenhang zwischen Konstitution und Eigenschaften bei diesen Ketonen klar hervortreten und bestätigt in bester Weise die früher mitgeteilten Beobachtungen<sup>1)</sup>.

Tritt eine ursprünglich entferntere Doppelbindung des Ringes in konjugierte Lage zur doppelten Bindung des Carbonyls, so steigt Siedepunkt, Dichte, Brechungs- und Zerstreungsvermögen.

Die Erhöhung des Siedepunkts beträgt im Mittel 23<sup>o</sup>; sie ist bei den höheren Homologen etwas geringer als bei den niedrigeren. Dabei ist zu bemerken, daß auch innerhalb der beiden Reihen von Verbindungen die Siedepunkte mit zunehmendem Molekulargewicht langsamer steigen, namentlich bei den Isomeren mit konjugierten Bindungen.

Der Dichtezuwachs bei der Umlagerung der  $\beta^3$ -Ketone in die  $\beta^2$ -Isomeren ist im Mittel gleich 0.025 zu setzen; innerhalb der beiden

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **41**, 1800 ff. [1908].

Reihen sinkt das spezifische Gewicht mit steigendem Molekulargewicht ziemlich gleichartig und regelmäßig.

Etwa die gleiche Änderung erfährt der Brechungsindex für Natriumlicht, denn bei den  $\Delta^2$ -Formen ist er durchschnittlich um 0.02 höher als bei den ursprünglichen Verbindungen. Bemerkenswert ist, daß der Wert von  $n_D$  in der Reihe der letzteren Substanzen konstant bleibt, während er bei den Umlagerungsprodukten mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt.

Diese Verschiedenheit macht sich auch bei den Molekularrefraktionen geltend. Zunächst tritt ohne weiteres der Gegensatz zwischen den konjugierten und den nicht-konjugierten Formen hervor, denn diese sind optisch normal, während jene sämtlich eine ziemlich kräftige Exaltation der Molrefraktion aufweisen, die im Durchschnitt für  $M_\alpha$  und  $M_D$  etwa 0.72 beträgt. Daneben aber sieht man, wie infolge der Konstanz des Brechungsindex bei sinkender Dichte die Molrefraktion der homologen  $\Delta^3$ -Derivate nicht nur absolut, sondern auch relativ wächst, so daß bei der Isopropylverbindung bereits ein kleines Plus, das außerhalb der Fehlergrenze liegt, zu verzeichnen ist. Diese Erscheinung macht sich auch bei anderen Körpergruppen bemerkbar und soll gelegentlich genauer behandelt werden.

Auf die Tatsache, daß konjugierte Doppelbindungen die Moldispersion noch weit stärker beeinflussen, als die molekulare Refraktion, wurde schon mehrfach von verschiedenen Seiten hingewiesen. Auch hier ist dies in ausgesprochenem Maße der Fall, denn während die Werte für  $M_\gamma - M_\alpha$  bei den  $\Delta^3$ -Derivaten kaum von den theoretischen abweichen, findet sich bei den isomeren Ketonen eine Exaltation von ungefähr 30%. Es kann daher nur immer von neuem darauf hingewiesen werden, wie wünschenswert es ist, daß neben dem Brechungsvermögen auch die Dispersion neuer Verbindungen bestimmt werde.

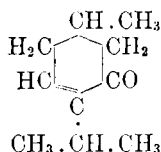
Daß Ketone mit einer Äthylenbindung in Nachbarstellung zum Carbonyl eine abnorm hohe Molrefraktion besitzen, ist schon oft beobachtet worden; namentlich Wallach und Knoevenagel haben zahlreiche Beispiele hierfür kennen gelehrt. Beide Forscher sind jedoch im Zweifel darüber, ob diese Erscheinung auf eine Enolisierung jener Verbindungen zurückzuführen oder als eine Eigentümlichkeit jener Ketone als solcher zu betrachten sei. Beispielsweise faßte Wallach<sup>1)</sup> vor wenigen Jahren das Pinocarvon trotz dessen Ketonreaktionen auf Grund der zu hohen Molrefraktion als einen ungesättigten Alkohol auf, und noch in der jüngst erschienenen zusammen-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 346, 223 [1906].

fassenden Darstellung seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Terpenchemie läßt er ganz allgemein die Frage nach der Ursache jener abnormen Molrefraktionen offen<sup>1)2)</sup>.

Bei unseren Körpern ist, wie ein Blick auf Formel III lehrt, der Übergang in eine Enolform, die bei den von Wallach und Knoevenagel untersuchten Verbindungen an sich möglich erscheint, gänzlich ausgeschlossen; die Ursache der optischen Exaltation kann somit nur in dem System konjugierter Doppelbindungen liegen. Darnach wird man auch bei jenen anderen Ketonen den gleichen Grund anzunehmen haben, um so mehr, als man niemals beobachtet hat, daß eine jener Verbindungen als Alkohol zu reagieren vermag.

Die hier besprochenen Gesetzmäßigkeiten werden daher in vielen Fällen für Konstitutionsbestimmungen neben der chemischen Untersuchung verwertet werden können. Schon früher<sup>3)</sup> wurde beispielsweise darauf hingewiesen, daß die dem  $\Delta^4$ -Menthenon-3 beigelegte Formel



mit seinen physikalischen Eigenschaften wenig im Einklang stehe. In einer kürzlich von Wallach<sup>4)</sup> gegebenen Zusammenstellung tritt dieser Gegensatz noch schärfer hervor, und man kann auf Grund der dort mitgeteilten Daten mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vermuten, daß jenes Keton seine Doppelbindung nicht konjugiert zum Carbonyl enthält, obwohl unter seinen Reduktionsprodukten Menthol nachgewiesen worden ist.

Freilich darf nicht vergessen werden, daß noch andere, vorläufig unbekanntere Faktoren das physikalische Verhalten derartiger Verbindungen mitbeeinflussen können, und die Bestimmungen dieser Konstanten durch Verunreinigungen in der Regel empfindlicher gestört werden als die chemische Prüfung. Die neuen Untersuchungen, die Wallach über die auch von ihm als fraglich angesehene Natur des  $\Delta^4$ -Menthenons angekündigt hat, werden daher darüber zu entscheiden haben, ob der oben gezogene Schluß den Tatsachen entspricht.

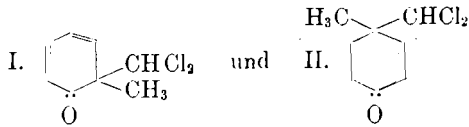
1) Terpene und Campher, S. 168 [1909].

2) Vergl. auch Knoevenagel, Ann. d. Chem. **288**, 330 [1895]; **297**, 138 ff. [1897]; diese Berichte **39**, 3449 [1906] usw.

3) Diese Berichte **41**, 1801 [1908].

4) Ann. d. Chem. **362**, 275 [1908].

Im Anschluß an die Untersuchung der besprochenen Ketone haben wir auch die physikalischen Konstanten der beiden Verbindungen



bestimmt, die einen ähnlichen Unterschied in der Lage der Doppelbindungen aufweisen wie jene beiden Reihen von Isomeren.

	Sdp <sub>15</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>
Berechnet . . . . .	—	—	—	45.77	46.11	1.50
Gef. für <i>o</i> -Derivat . . . . .	119°	1.277	1.540	46.45	46.88	2.41?
				+ 0.68	+ 0.77	+ 0.91?
Gef. für <i>p</i> -Derivat . . . . .	144°	1.292	1.547	46.67	47.04	1.95
				+ 0.90	+ 0.93	+ 0.45

Man sieht, daß auch bei diesen Substanzen die Verschiebung einer Doppelbindung des Ringes nach dem Carbonyl zu Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex anwachsen läßt. Die Werte für die Molekular-Refraktion und -Dispersion weisen bei beiden Ketonen eine kräftige Exaltation auf; dabei ist das Brechungsvermögen bei dem *p*-Derivat, das Zerstreungsvermögen bei dem *o*-Derivat stärker erhöht. Allerdings ist der für dieses ermittelte Wert  $M_{\gamma} - M_{\alpha} = 2.41$  unsicher, da sich bei allen Präparaten dieses Körpers die Lage der violetten  $\gamma$ -Linie sehr schlecht messen ließ; doch ergibt sich die stärkere Dispersion der *p*-Verbindung bereits aus den Werten für  $M_{\beta} - M_{\alpha}$ :

*o*-Derivat: 1.39. *p*-Derivat: 1.19.

Die Kohlenwasserstoffe der Formel IV (S. 2405) entstehen in geringer Menge bereits beim Kochen der  $\Delta^{\alpha}$ -Ketone (Formel III.) mit alkoholischem Kali. Zur Darstellung größerer Mengen ist es jedoch erforderlich, aus den ungesättigten Säuren, die als Hauptprodukte bei jener Reaktion entstehen, durch Erhitzen mit verdünnten Säuren Kohlendioxyd abzuspalten.

Wendet man hierbei Schwefelsäure an, so ist bei dem Anfangsglied der Reihe, der schon früher beschriebenen Dihydro-*p*-xylylsäure, die Spaltung nach kurzer Zeit vollendet. Das nächst höhere Homologe ist bereits etwas widerstandsfähiger, denn auch nach längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht bei der Dampfdestillation neben dem entstandenen Kohlenwasserstoff eine kleine Menge organischer Säure über. Die Isopropylverbindung läßt sich noch weit schwieriger spalten; hier bildet die unveränderte Säure das Hauptprodukt, und der Kohlenwasserstoff wird nur in verhältnismäßig geringer Menge gewonnen.

Wesentlich schwächer zersetzend als Schwefelsäure wirkt Oxalsäure auf diese hydroaromatischen Säuren ein. Es gelingt daher bei Verwendung von Oxalsäure, auch die zweifach methylierte Säure und das Methyl-Äthyl-Derivat in größeren Mengen neben den Kohlenwasserstoffen zu erhalten, während früher die Darstellung dieser Substanzen sehr umständlich und wenig ergiebig war.

Über Konstitution und Eigenschaften dieser Säuren, deren Studium erst begonnen worden ist, soll später berichtet werden. Erwähnt sei nur, daß von der Isopropylverbindung zwei isomere Formen gewonnen worden sind.

Über die physikalischen Eigenschaften der homologen Cyclohexadiene gibt die folgende Tabelle Auskunft. Von allen drei Kohlenwasserstoffen wurden Präparate verschiedener Darstellungen untersucht; in die Tabelle sind die Mittelwerte der stets befriedigend untereinander übereinstimmenden Einzelbestimmungen aufgenommen worden.

	Sdp <sub>760.</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> $\frac{2}{2}$ . . . . .	—	—	—	35.82	36.03	1.20
Gefunden . . . . .	136°	0.833	1.478	36.55	36.75	1.68
				+ 0.73	+ 0.72	+ 0.48
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> $\frac{2}{2}$ . . . . .	—	—	—	40.40	40.64	1.32
Gefunden . . . . .	161°	0.838	1.482	41.20	41.52	1.88
				+ 0.80	+ 0.88	+ 0.56
Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> $\frac{2}{2}$ . . . . .	—	—	—	44.97	45.24	1.43
Gefunden . . . . .	176°	0.835	1.479	45.78	46.13	1.99
				+ 0.81	+ 0.89	+ 0.56

Die Tabelle läßt die Zusammengehörigkeit der drei Kohlenwasserstoffe deutlich hervortreten und liefert gleichzeitig einen neuen bündigen Beweis dafür, daß konjugierte Kohlenstoff-Doppelbindungen in einem Sechsring die nach den Brühlschen Regeln zu erwartende optische Wirkung hervorrufen, d. h. Brechungs- und Zerstreuungsvermögen über die Norm erhöhen<sup>1)</sup>.

Die Exaltation der Molrefraktion beträgt bei diesen Substanzen für M<sub>α</sub> und M<sub>D</sub> im Durchschnitt 0.81, was gut mit anderen Beobachtungen übereinstimmt. Die Moldispersion ist sogar um rund 40% über den — allerdings weniger sicher zu berechnenden — normalen Wert erhöht. In beiden Beziehungen werden also die oben behandelten Ketone von diesen Kohlenwasserstoffen noch übertroffen.

Das größte Interesse von diesen Verbindungen bietet das Terpen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, das nach seiner Entstehung — vergl. die früher für die Di-

<sup>1)</sup> Einige ältere Beobachtungen sind in diesen Berichten **39**, 3753 ff. [1906] zusammengestellt worden.

methylverbindung  $C_8H_{12}$  gegebenen Ausführungen <sup>1)</sup> — ein Dihydrocymol von der Formel



darstellt und daher identisch mit dem von Wallach als  $\alpha$ -Terpinen bezeichneten Bestandteil der verschiedenen »Terpinene« sein muß.

Der Nachweis dieser Verbindung ist durch Wallachs Arbeiten sehr erleichtert worden, da dieser Forscher jüngst <sup>2)</sup> gezeigt hat, daß sich dieses Terpen unter bestimmten Bedingungen zur  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure oxydieren läßt, einer Substanz, die aus keinem der 13 anderen strukturisomeren *p*-Menthadiene direkt entstehen kann.

Bei der genau nach Wallachs Vorschrift durchgeführten Oxydation mit eiskalter alkalischer Permanganatlösung wurden in der Tat die inaktive, bei 189° oder 190° schmelzende Form der oben genannten Säure, sowie ihr sehr charakteristisches Dilacton vom Schmp. 72—73° in verhältnismäßig reichlicher Menge erhalten. Von dem bei 237° schmelzenden Erythrit, in dem Wallach das Oxydationsprodukt des isomeren » $\gamma$ -Terpinens« vermutet, konnte keine Spur nachgewiesen werden; ebensowenig konnten irgendwelche andere Oxydationsprodukte gefaßt werden.

Da ferner unser Kohlenwasserstoff rasch, d. h. in wenigen Stunden, und in leidlicher Ausbeute ein Nitrosit vom Schmp. 155° liefert, das mit dem bekannten Terpinennitrosit identisch ist, so ist an der Identität dieses synthetischen Terpens mit  $\alpha$ -Terpinen nicht zu zweifeln.

Eine andere Frage ist, ob unsere Substanz das  $\alpha$ -Terpinen in reiner Form darstellt oder Beimengungen isomerer Kohlenwasserstoffe enthält. Die Möglichkeit von Verunreinigungen ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, da bei der Entstehung des Terpens aus dem Keton oder der Säure ein Teil der Moleküle diese oder jene molekulare Umlagerung erfahren kann.

Auf chemischem Wege läßt sich die Einheitlichkeit eines hydroaromatischen Kohlenwasserstoffs nur dann mit voller Sicherheit feststellen, wenn es für die Verbindung ein Derivat, etwa ein Anlagerungsprodukt, gibt, in das sie ohne Umlagerung so gut wie quantitativ übergeführt werden kann, und das nur sie zu liefern imstande ist. Leider sind diese Bedingungen, nach den Angaben in der Literatur zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1817 ff. [1908].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **362**, 296 ff. [1908].



urteilen, in strengem Sinne bei Terpenen und terpenähnlichen Körpern wohl niemals erfüllt, denn selbst bei der Bildung von Bromiden, der verhältnismäßig am glättesten verlaufenden Additionsreaktion, entstehen anscheinend immer größere oder geringere Mengen von Nebenprodukten.

Im Falle des Terpinens fehlt es an derartigen Reaktionen gänzlich, denn auch die Überführung in das Nitrosit ist für quantitative Zwecke unbrauchbar, da die Ausbeuten, ähnlich wie bei anderen Kohlenwasserstoffen, aus unbekanntem Gründen weit hinter der theoretischen zurückbleiben, selbst wenn man von vermutlich recht reinen Präparaten ausgeht<sup>1)</sup>.

Nicht besser steht es mit der Methode des oxydativen Abbaus. Es ist nicht möglich, einen mehrfach ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat annähernd quantitativ in das der verbrauchten Menge Sauerstoff entsprechende Oxydationsprodukt, also beispielsweise eine bestimmte Säure, überzuführen. Stets wird ein Teil des Materials weiter oxydiert, während ein anderer Teil durch den entstehenden Manganschlamm der Oxydation entzogen wird.

So wird in dem Beispiel des  $\alpha$ -Terpinens von Wallach für die Oxydation des Terpens zur Dioxy-methyl-*isopropyl*-adipinsäure von vornherein ein Überschuß von 50% Permanganat angewandt, und doch findet sich am Schluß der Operation noch unveränderter Kohlenwasserstoff vor.

Es ist daher klar, daß Beimengungen von Isomeren sich dem Nachweis entziehen können, weil sie vielleicht energischer oxydiert werden und in so kleine Bruchstücke zerfallen, daß diese übersehen werden oder keinen Rückschuß auf die Konstitution des Materials, aus dem sie entstanden sind, erlauben.

Die chemische Untersuchung eines Cyclohexadiens oder ähnlicher Verbindungen wird daher entweder zu dem positiven Ergebnis führen können, daß in irgend einem Präparat mit Sicherheit ein Gemisch vorliegt, in dem diese oder jene Komponente enthalten ist, oder zu dem

<sup>1)</sup> Semmler (diese Berichte 41, 4178 [1908]) will die Frage, ob das bekannte Nitrosit nur aus einem Kohlenwasserstoff entstehen kann, noch offen lassen, und Kondakow nimmt in seiner soeben erschienenen Arbeit (Journ. für prakt. Chem. [2] 79, 497) im Gegensatz zu Wallach an, daß diese Verbindung dem  $\Delta^{1,4}$ -Menthadien, d. h. dem  $\gamma$ -Terpinen, zukomme. In der Tat bietet die Nitrosit-Frage Schwierigkeiten, denn Umlagerungen sind bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ein Cyclohexadien sicher nicht ausgeschlossen. Doch ist andererseits zu bedenken, daß Nitrosite vielfach auch aus solchen Verbindungen in schlechter Ausbeute entstehen, bei denen die Gefahr einer Umlagerung während der Reaktion kaum in Betracht kommen dürfte.

negativen, daß sich Anhaltspunkte, die gegen die Einheitlichkeit des Körpers sprechen, nicht ergeben haben. In diesem Falle wird es wesentlich von den gesamten physikalischen Eigenschaften des Körpers abhängen, ob man noch einen Zweifel an seiner Reinheit hegen oder ihn als einheitlich ansehen wird. Natürlich gibt dies auch keine unbedingt sichere Gewähr, doch wird diese Entscheidung immer zuverlässiger werden, je mehr unsere Kenntnis von den gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen zunimmt.

Im vorliegenden Falle sind wir geneigt, den Ergebnissen der physikalischen Untersuchung der drei Kohlenwasserstoffe, gegen deren Reinheit irgend welche Einwände chemischer Natur bis jetzt nicht vorliegen, entscheidendes Gewicht beizumessen. Es sind im ganzen etwa 12 Präparate untersucht worden, bei deren Darstellung zum Teil die Versuchsbedingungen stark gewechselt haben. Wenn trotzdem die Eigenschaften der verschiedenen Produkte, wie aus dem experimentellen Teil noch näher zu ersehen ist, befriedigende Übereinstimmung und gesetzmäßige Beziehungen aufweisen, so spricht dies u. E. für die einheitliche Natur dieser Körper, da Gemenge je nach den Versuchsbedingungen voraussichtlich verschiedene Zusammensetzung und dementsprechend verschiedene Eigenschaften besitzen würden.

Wir glauben daher, nach den bisherigen Ergebnissen der Untersuchung annehmen zu dürfen, daß unser synthetisches  $\alpha$ -Terpinen, wenn es nicht die reine Form dieses Kohlenwasserstoffs darstellen sollte, doch zum mindesten in seinen Eigenschaften von dem reinen  $\alpha$ -Terpinen nicht wesentlich abweichen wird.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### A. Ketone.

Das *o*-Methyl-dichlormethyl-ketodihydrobenzol wurde im wesentlichen nach der früher<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt, nur saugte man zum Schluß aus dem im Kochsalzbade erhitzten Reaktionsgemisch das Chloroform ab und destillierte stets nach der Reinigung mit Alkali und Äther das Keton im Vakuum.

Die *p*-Verbindung wurde ähnlich gewonnen und gleichfalls durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Beide Ketone waren nach einmaliger Destillation rein. Die Ausbeuten waren dieselben wie früher.

<sup>1)</sup> Wo von einer Substanz mehrere Reihen von Bestimmungen aufgeführt sind, beziehen sich diese immer auf Präparate verschiedener Darstellungen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 1805 [1908].

Unter 13 mm Druck siedet das *o*-Derivat bei 115—115.5°, das *p*-Derivat bei 140—142°.

Von den Bestimmungen der physikalischen Konstanten beider Ketone seien folgende mitgeteilt<sup>1)</sup>:

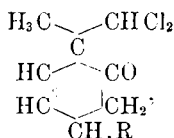
a) *o*-Verbindung:  $d_4^{44} = 1.2573$ .

$n_C^{46} = 1.52307$	$n_D^{46} = 1.52856$	$n_F^{46} = 1.54195$	$n_G^{46} = 1.55409$ (?)
$n_C^{44} = 1.52275$	$n_D^{44} = 1.52908$	$n_F^{44} = 1.54159$	$n_G^{44} = 1.55792$ (?)
$M_\alpha = 46.47$ (45.77)	$M_D = 46.88$ (46.11)	$M_\beta = 47.87$	
$M_\gamma = 48.75$ (?)	$M_\gamma - M_\alpha = 2.28$ (?) (1.50).		
$M_\alpha = 46.39$	$M_D = 46.86$	$M_\beta = 47.78$	
$M_\gamma = 48.97$ (?)	$M_\gamma - M_\alpha = 2.58$ (?)		

b) *p*-Verbindung:  $d_4^{43.8} = 1.2728$ .

$n_C^{51} = 1.53141$	$n_D^{51} = 1.53644$	$n_F^{51} = 1.54779$	$n_G^{51} = 1.55832$
$n_C^{47} = 1.53299$	—	$n_F^{47} = 1.54945$	$n_G^{47} = 1.55997$
$M_\alpha = 46.67$ (45.77)	$M_D = 47.04$ (46.11)	$M_\beta = 47.86$	
$M_\gamma = 48.62$	$M_\gamma - M_\alpha = 1.95$ (1.50).		
$M_\alpha = 46.67$	—	$M_\beta = 47.86$	
$M_\gamma = 48.62$	$M_\gamma - M_\alpha = 1.95$ .		

Von den homologen Ketonen der Formel



die sich aus der *o*-Verbindung mit Hilfe von Grignards Reagens gewinnen lassen, war das Methylderivat schon früher<sup>2)</sup> wiederholt untersucht worden, so daß weitere Bestimmungen überflüssig erschienen.

Zur Darstellung des 1-Äthyl-4-methyl-4-dichlormethylcyclohexen-5-on-3 ist es nicht unbedingt erforderlich, die Magnesiumspäne zuvor mit Jodmethyl anzuätzen, doch wird dadurch die Reaktion erleichtert und beschleunigt.

Beispielsweise wurde folgendermaßen gearbeitet: 13 g Magnesium übergießt man mit einer Lösung von 10 g Jodmethyl in 75 ccm trockenem Äther, schüttete nach Eintritt der heftigen Reaktion die Flüssigkeit ab, spülte einige Male mit Äther nach und gab alsdann 85 g Jodäthyl in 450 ccm Äther hinzu. Sobald alles Magnesium verschwunden

<sup>1)</sup> Bei den Molekular-Refraktionen und -Dispersionen sind die theoretischen Werte in Klammern beigelegt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 3749 [1906].

war, fügte man eine Mischung von 150 ccm Äther und 50 g des gechlorten Ketons allmählich hinzu und sorgte durch passende Regelung des Zufließens und der Kühlung dafür, daß der Äther in regelmäßigem lebhaftem Sieden blieb.

Die weitere Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise. Die Ausbeuten näherten sich in allen Fällen der Theorie.

Die früheren Angaben <sup>1)</sup> über den Siedepunkt und den Brechungsindex der Substanz wurden bei der wiederholten Untersuchung bestätigt; dagegen ist seinerzeit das spezifische Gewicht zu hoch gefunden worden.

Sdp <sub>105</sub> = 130.8—131°	Sdp <sub>12</sub> = 134—135°	Sdp <sub>27</sub> = 149.4—150°.	
$d_4^{18.0} = 1.1671$	$d_4^{18.4} = 1.1683.$		
$n_D^{17.4} = 1.49967$	$n_D^{17.4} = 1.50292$	$n_D^{17.4} = 1.51067$	$n_D^{17.4} = 1.51723.$
M <sub>2</sub> = 55.63 (55.28)	M <sub>D</sub> = 55.95 (55.71)	M <sub>3</sub> = 56.67	
M <sub>7</sub> = 57.28	M <sub>7</sub> - M <sub>2</sub> = 1.65 (1.56).		

#### 1-Isopropyl-4-methyl-4-dichlormethyl-cyclohexen-5-on-3.

Die Ausarbeitung einer guten Methode zur Darstellung von Magnesiumjocisopropyl hat uns ziemliche Schwierigkeiten bereitet, da verschiedene, in der Literatur beschriebene Verfahren, Magnesium zu aktivieren, bei unseren Versuchen versagten. Erwähnt sei nur, daß es uns nicht gelang, Magnesium, das nach den Angaben v. Baeyers <sup>2)</sup> mit Jod aktiviert war, glatt mit Isopropyljodid oder -bromid umzusetzen, und auch die Methode von Hesse <sup>3)</sup>, der das Magnesium mit einer geringen Menge einer ätherischen Lösung von Bromäthyl anätzt, wirkungslos blieb.

Erst folgendes Verfahren führte zum Ziel und hat sich stets vortrefflich bewährt:

7.2 g gereinigte Magnesiumspäne werden mit einer Lösung von 5 g Jodmethyl in 25 ccm absolutem Äther übergossen. Sobald durch das beginnende Sieden des Äthers die Flüssigkeit in leichtes Wallen gerät, gießt man die Lösung möglichst vollständig ab, spült rasch mit 25—30 ccm trockenem Äther ab und läßt sogleich die Lösung von 40 g Isopropylbromid in 200 ccm Äther langsam hinzufließen. Es beginnt fast augenblicklich eine stürmische Reaktion, die man durch kräftige Kühlung mit kaltem Wasser mäßigen muß. Regelt man den Zufluß des Bromids richtig, so bleibt der Äther in stetem Sieden, und alles Magnesium geht in Lösung, ohne daß das Gemisch zum Schluß er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3749 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 2759 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 1147 [1906].

wärmt zu werden braucht. Dagegen hebt man gegen Ende der Operation die Kühlung auf und schüttelt das Gemisch kräftig durch<sup>1)</sup>).

In die dunkle, aber klare Flüssigkeit läßt man nunmehr, gleichfalls unter stetem Schütteln, 20 g chloriertes Keton in 100 ccm Äther langsam einfließen. Jeder Tropfen reagiert sofort, und in der Regel scheidet sich das Reaktionsprodukt allmählich in kleinen, weißen Schuppen aus. Anderenfalls erwärmt man die Masse zum Schlusse gelinde. Man gießt in essigsäurehaltiges Eiswasser, trocknet das ausgeschiedene Öl in Äther über Chlorcalcium und destilliert es im Vakuum, wobei es fast farblos übergeht.

Die Ausbeute betrug regelmäßig 80—90 % der Theorie, auch wenn, wie bei späteren Versuchen, wesentlich größere Mengen Keton auf einmal verarbeitet wurden und gleichzeitig der Überschuß an Isopropylbromid herabgesetzt wurde. Als Beispiel diene noch folgender Versuch:

19 g Magnesium wurden mit 10 g Jodmethyl in 75 ccm Äther angeätzt und darauf zuerst mit 106 g Isopropylbromid in 450 ccm Äther, alsdann mit 75 g Keton in 200 ccm Äther versetzt.

0.1946 g Sbst.: 0.2335 g AgCl.

$C_{11}H_{16}OCl_2$ . Ber. Cl 30.2. Gef. Cl 29.7.

Sdp<sub>3</sub> = 135.4—136.4°

Sdp<sub>11</sub> = 139—140.5°

Sdp<sub>14</sub> = 145—146°

Sdp<sub>20</sub> = 154—155°.

$d_4^{16.8} = 1.1421$ .

$n_D^{16.8} = 1.49798$

$n_D^{16.8} = 1.50142$

$n_F^{16.8} = 1.50877$

$n_G^{16.8} = 1.51532$ .

$M_\alpha = 60.34$  (59.86)

$M_D = 60.66$  (60.32)

$M_\beta = 61.41$

$M_\gamma = 62.09$

$M_\gamma - M_\alpha = 1.75$  (1.67).

Die Umlagerung der drei  $\Delta^2$ -Ketone in die  $\Delta^3$ -Derivate wurde stets durch konzentrierte Schwefelsäure bewirkt, nachdem festgestellt worden war, daß kochende Ameisensäure hierzu nicht imstande ist.

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Hr. F. Sachs macht uns freundlichst darauf aufmerksam, daß sich unser Verfahren von der Ehrlich-Sachsschen Methode der Aktivierung des Magnesiums (diese Berichte **36**, 4297 [1903]) nur durch den Ersatz des Bromäthyls durch Jodmethyl unterscheidet. Wir haben bei unsern frühern Versuchen dieses Verfahren nur in der von Hesse abgeänderten Form angewandt und keinen Erfolg gehabt. Ein neuerdings angestellter Versuch, das Magnesium mit einer größeren Menge Bromäthyl zu aktivieren, verlief dagegen besser, doch erwies sich der Zusatz eines Körnchens Jod als zweckmäßig. Die Anätzung des Magnesiums durch Jodmethyl scheint uns wesentlich rascher und kräftiger zu erfolgen als durch Bromäthyl, und wir geben daher vorläufig unserer Arbeitsweise den Vorzug auch vor der ursprünglichen Form des Sachsschen Verfahrens, ohne dessen Brauchbarkeit bestreiten zu wollen.

Man trug das Keton allmählich in die 10-fache Menge eiskalter, konzentrierter Schwefelsäure ein, ließ die sich rasch braunrot oder dunkelbraun färbende Lösung 2—2½ Tag bei Zimmertemperatur stehen und goß dann in Wasser. Die Reaktionsprodukte wurden in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug bei dem Isopropylderivat etwa 80 % der angewandten Menge; bei den niedrigeren Homologen war sie noch besser.

Das Methylderivat, das meist schon im Rohzustand fest war, erstarrte in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse; die beiden Homologen stellten farblose oder gelblich gefärbte Öle dar.

Das bei 41° schmelzende 1.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-cyclohexen-1-on-3 ist schon früher<sup>1)</sup> untersucht worden. Zur Ergänzung seien folgende neueren Daten mitgeteilt:

$$\begin{array}{l} \text{Sdp}_{13} = 146-146.4^{\circ} \quad d_4^{45} = 1.2067 \\ n_C^{45.8} = 1.51125 \quad n_D^{45.8} = 1.51508 \quad n_F^{45.8} = 1.52494 \quad n_G^{45.8} = 1.53365 \\ M_{\alpha} = 51.44 (50.71) \quad M_D = 51.77 (51.11) \quad M_3 = 52.59 \\ M_{\gamma} = 53.33 \quad M_{\gamma} - M_{\alpha} = 1.89 (1.45) \end{array}$$

1-Äthyl-4-methyl-4-dichlormethyl-cyclohexen-1-on-3.

$$\begin{array}{l} \text{Sdp}_{16} = 150.8-151.2^{\circ} \quad \text{Sdp}_{11} = 152^{\circ} \quad \text{Sdp}_{14} = 159-160^{\circ}. \\ d_4^{18.6} = 1.1953 \\ n_C^{17} = 1.51908 \quad n_D^{17} = 1.52331 \quad n_F^{17} = 1.53285 \quad n_G^{17} = 1.54166 \\ M_{\alpha} = 56.06 (55.28) \quad M_D = 56.45 (55.71) \quad M_3 = 57.31 \\ M_{\gamma} = 58.09 \quad M_{\gamma} - M_{\alpha} = 2.03 (1.56) \end{array}$$

0.1622 g Subst.: 0.3227 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 54.3, H 6.3.

Gef. » 54.3, » 6.5.

1-Isopropyl-4-methyl-4-dichlormethyl-cyclohexen-1-on-3.

$$\begin{array}{l} \text{Sdp}_7 = 149.4-150.4^{\circ} \quad \text{Sdp}_{13} = 163.5-164^{\circ} \quad d_4^{15.8} = 1.1654 \\ n_C^{15.8} = 1.51343 \quad n_D^{15.8} = 1.51769 \quad n_F^{15.8} = 1.52677 \quad n_G^{15.8} = 1.53540 \\ M_{\alpha} = 60.63 (59.86) \quad M_D = 61.05 (60.32) \quad M_3 = 61.94 \\ M_{\gamma} = 62.81 \quad M_{\gamma} - M_{\alpha} = 2.18 (1.67) \end{array}$$

0.1978 g Subst.: 0.2392 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 30.2. Gef. Cl 29.9.

### B. Kohlenwasserstoffe.

Zur Gewinnung der Cyclohexadiene ließ man 1 Mol.-Gew. des betreffenden Keions, das in etwa der doppelten Menge absolutem Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3749 [1906].

<sup>2)</sup> Analyse von Hrn. Dr. Hessenland.

gelöst war, langsam in eine siedende Lösung von 10 Mol.-Gew. Ätzkali in der 4—5-fachen Menge Alkohol eintropfen.

Beispiele: 65 g äthylirtes  $\Delta^2$ -Keton in 100 g Alkohol und 165 g Kali in 700 g Alkohol.

45 g  $\Delta^2$ -Isopropylderivat in 100 ccm Alkohol und 106 g Kali in 500 ccm Alkohol.

Jeder Tropfen rief eine heftige Reaktion hervor, und Chlorkalium schied sich in reichlicher Menge ab. Zum Schluß wurde noch einmal aufgekocht; dann filtrierte man heiß vom Chlorkalium ab, um an dessen Gewicht erkennen zu können, ob die Umsetzung vollendet war. Später wurde dies unterlassen, da sich diese Probe als überflüssig erwies.

Aus der Reaktionsflüssigkeit wurde zunächst der größte Teil des Alkohols mit Wasserdampf abgeblasen. Hierbei ging gleichzeitig die kleine Menge Kohlenwasserstoff, die bereits entstanden war, über. Das Destillat wurde daher mehrfach mit Äther ausgezogen, das Extrakt mit Wasser durchgeschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und schließlich bei etwa 50° abgedampft. Den zurückbleibenden Kohlenwasserstoff destillierte man im Ölbade ein- oder zweimal bei gewöhnlichem Druck, wobei stets Linnemannsche Aufsätze benutzt wurden.

Die Menge dieser Produkte pflegte bei Verarbeitung von 50 g Keton etwa 2—3 g zu betragen.

Nach dem Abblasen des Alkohols wurde das Reaktionsgemisch mit Oxalsäure oder mit Schwefelsäure angesäuert, je nachdem man auf die Kohlenwasserstoffe oder auf die hydroaromatischen Säuren hinarbeitete. Mit den Wasserdämpfen ging nunmehr die Hauptmenge der Cyclohexadiene über, denen sich mehr und mehr Säure beigemengte. Anfangs wurde daher der ätherische Auszug des Destillats mit Soda geschüttelt, um die Säuren herauszuziehen, doch erwies es sich bald als vorteilhafter, die Trennung durch fraktionierte Destillation zu bewirken.

Bei der Isopropylverbindung kann man diese Destillation, wenn man zunächst nur den Kohlenwasserstoff isolieren will, nach Belieben unter gewöhnlichem oder unter vermindertem Druck vornehmen, da die beigemengte Säure sich unter 200° noch nicht merklich zersetzt. Dagegen destilliert man das Methyl-äthyl-cyclohexadien zweckmäßig zuerst im Vakuum ab und rektifiziert es erst dann bei gewöhnlichem Druck.

Außer den Säuren sind den Kohlenwasserstoffen noch kleine Mengen chlorhaltiger Produkte beigemengt. Diese sieden jedoch auch um soviel höher, daß in der Regel bereits nach der ersten Destillation

der Kohlenwasserstoff völlig chlorfrei ist. Nötigenfalls destilliert man ihn nochmals über Natrium, doch ist dies meist nicht erforderlich.

Aus 50 g äthylisiertem Keton gewinnt man etwa 10 g einmal destillierten Kohlenwasserstoff oder 8 g völlig reinen. Dazu kommen noch etwa 2 g aus der alkalischen Flüssigkeit, so daß die Gesamtausbeute ungefähr 30 % der Theorie beträgt.

Von den Methyl-isopropyl-cyclohexadien wurden bisher im günstigsten Falle etwa  $2 + 5 = 7$  g reines Produkt aus 63 g Keton gewonnen, d. h. ungefähr 20 % der Theorie.

Diese Cyclohexadiene besitzen sämtlich einen ausgesprochenen Terpengeruch; der der Isopropylverbindung erinnert an Limonen. Es sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die sich rasch verändern und im Laufe einiger Wochen sirupartige Beschaffenheit annehmen. Die Bestimmung der Konstanten wurde daher stets unmittelbar nach der Darstellung vorgenommen.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich diese Kohlenwasserstoffe mit orangeroter oder orange gelber Farbe auf; verdünnt man die Säure zuvor mit Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Alkohol, so pflegt die Farbe der Lösungen rein gelb zu sein, doch färben sich einzelne dieser Lösungen beim Stehen allmählich rötlich.

Von Beckmannschem Gemisch werden sie in der für Terpinen charakteristischen Weise unter Abscheidung brauner Flocken rasch zerstört.

Krystallisierte Brom-Additionsprodukte konnten nicht erhalten werden, da schon vor Aufnahme eines Molgewichts Brom die Abspaltung von Bromwasserstoff beginnt, selbst wenn man das Brom stark mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und zu einer eiskalten Lösung der Kohlenwasserstoffe in dem gleichen Medium langsam hinzutropfen läßt.

Oxydationsversuche mit dem Methyl-äthyl-cyclohexadien sind noch nicht angestellt worden.

Ein Versuch, diese Substanz nach der für die Darstellung des Terpinennitrosits üblichen Methode gleichfalls in ein Nitrosit zu verwandeln, führte nur zu schmierigen Produkten; der Versuch soll jedoch unter anderen Bedingungen wiederholt werden.

Das physikalische und chemische Verhalten des *M*<sup>1,3</sup>-Dihydro-*p*-xylols ist schon früher beschrieben worden<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1824 [1908].



1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(1.3). ( $\Delta^{1.3}$ -Dihydro-*p*-methyl-äthyl-benzol.)

Sdp. <sup>1)</sup> = 157°	Sdp <sub>751</sub> = 159.5–160°	Sdp <sub>761</sub> = 160.9–161.2°	
$d_4^{18.8} = 0.8408$	$d_4^{19.4} = 0.8371$	$d_4^{18.4} = 0.8393.$	
$n_C^{20} = 1.47828$	$n_D^{20} = 1.48250$	$n_F^{20} = 1.49353$	$n_{G'}^{20} = 1.50422$
$n_C^{19.9} = 1.47750$	$n_D^{19.9} = 1.48181$	$n_F^{19.9} = 1.49294$	$n_{G'}^{19.9} = 1.50371$
$n_C^{18} = 1.47823$	$n_D^{18} = 1.49263$	$n_F^{18} = 1.49345$	$n_{G'}^{18} = 1.50347.$
M <sub>x</sub> = 41.13 (40.40)	M <sub>D</sub> = 41.45 (40.64)	M <sub>3</sub> = 42.24	
» 41.24	» 41.56	» 42.25	
» 41.15	» 41.47	» 42.26	
M <sub>γ</sub> = 43.02	M <sub>γ</sub> – M <sub>x</sub> = 1.89 (1.32)		
» 43.14	» 1.90		
» 42.99	» 1.84		

Die beiden ersten Proben waren direkt bei der Umsetzung des Ketons mit Ätzkali entstanden und aus der alkalischen Lösung abgetrieben worden; das dritte wurde aus der hydroaromatischen Säure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die ganze Menge dieses Präparats, etwa 10 g, ging bereits bei der ersten Destillation konstant innerhalb zweier Grade über; bei der zweiten Destillation siedete die Hauptmenge bei der oben angegebenen Temperatur.

0.1124 g Sbst.: 0.3617 g CO<sub>2</sub>, 0.1155 g H<sub>2</sub>O. — 0.1019 g Sbst.: 0.3302 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 88.5, H 11.5.  
Gef. » 87.8, 88.4, » 11.5, 11.4.

1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.3).  
( $\Delta^{1.3}$ -Dihydro-cymol oder  $\alpha$ -Terpinen.)

Wir haben von diesem Körper eine größere Anzahl von Präparaten untersucht, um festzustellen, ob unter verschiedenen Versuchsbedingungen stets Präparate von den gleichen Eigenschaften entstehen.

Von den zu den folgenden Bestimmungen benutzten Proben waren I, II und III aus der alkalischen Flüssigkeit, die das aus Keton und Alkali entstandene Reaktionsgemisch enthielt, mit Wasserdampf übergetrieben worden. Diese Proben sind also mit Säuren nicht in Berührung gekommen.

<sup>1)</sup> Der Barometerstand ist nicht abgelesen worden.

Präparat IV wurde gewonnen, als die aus dem Keton gebildete Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden war und durch das Gemisch sofort Wasserdampf geleitet wurde.

Probe V wurde wie IV erhalten, doch war vor der Dampfdestillation die mit einer größeren Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit 2 Stunden unter Rückfluß gekocht worden.

Einige weitere Versuchsreihen übergehen wir, da sie zwar im wesentlichen dasselbe ergaben, jedoch wegen der geringen, für sie zur Verfügung stehenden Substanzmengen als weniger zuverlässig anzusehen sind.

Siedepunkt: I. 174.8–175.2<sup>o</sup>). — II. 174.8–175.4<sup>o</sup> bei 750 mm. — III. 59–60<sup>o</sup> bei 11.5 mm. — IV. 174–176<sup>o</sup> bei 742 mm. — V. 174–176<sup>o</sup> bei 760 mm.

Spez. Gewicht: I.  $d_4^{16.2} = 0.8361$ . — II.  $d_4^{16.0} = 0.8372$ . — III.  $d_4^{19.6} = 0.8361$ . — IV.  $d_4^{16.0} = 0.8389$ . — V.  $d_4^{16.0} = 0.8408$ .

Brechungsindices:

- I. Bei 16.9<sup>o</sup>:  $n_C = 1.47535$ ,  $n_D = 1.48005$ ,  $n_F = 1.49022$ ,  $n_G = 1.50006$ .  
 II. Bei 15.8<sup>o</sup>:  $n_C = 1.47603$ ,  $n_D = 1.48015$ ,  $n_F = 1.49060$ ,  $n_G = 1.50018$ .  
 III. Bei 19.4<sup>o</sup>:  $n_C = 1.47359$ ,  $n_D = 1.47810$ ,  $n_F = 1.48837$ ,  $n_G = 1.49795$ .  
 IV. Bei 13<sup>o</sup>:  $n_C = 1.47807$ ,  $n_D = 1.48218$ ,  $n_F = 1.49286$ ,  $n_G = 1.50254$ .  
 V. Bei 16.6<sup>o</sup>:  $n_C = 1.47637$ ,  $n_D = 1.48107$ ,  $n_F = 1.49109$ ,  $n_G = 1.50064$ .

Molekular-Refraktionen und -Dispersionen:

	$M_2$	$M_D$	$M_F$	$M_G$	$M_G - M_2$
Ber.	44.97	45.24	—	—	1.43
Gef. I.	45.86	46.25	47.08	47.88	2.02
» II.	45.81	46.15	47.00	47.78	1.97
» III.	45.67	46.04	46.89	47.67	2.00
» IV.	45.77	46.08	46.97	47.75	1.98
» V.	45.68	46.07	46.88	47.66	1.98

0.1032 g Sbst : 0.3333 g CO<sub>2</sub>, 0.1085 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.2, H 11.8.

Gef. » 88.1, » 11.7.

Wie man sieht, stimmen die Werte für die Mol-Refraktion und -Dispersion bei allen Präparaten genügend überein. Dies könnte jedoch auch der Fall sein, wenn Dichte und Brechungsindex der Proben verschieden wären, wenn nur die Abweichungen im richtigen Verhältnis zu einander ständen. Prüft man die Konstanten daraufhin, so findet man, daß sie bei den ersten vier Präparaten innerhalb der beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen auch bei größter Sorgfalt unvermeidlichen Fehler übereinstimmen, dagegen bei der Probe V Ab-

1) Barometerstand nicht abgelesen.

weichungen zeigen, die über die Grenze der Versuchsfehler hinauszugehen scheinen.

Beispielsweise berechnen sich für  $t = 20^\circ$  folgende Werte:

	$d_4^{20}$		$n_D^{20}$	
I.	0.833	} Mittel 0.834	1.4787	} Mittel 1.4784
II.	0.834		1.4783	
III.	0.836		1.4781	
IV.	0.836		1.4790	
V.	0.838		1.4795	

Es scheint also, daß unser Kohlenwasserstoff durch längeres Kochen mit Schwefelsäure in eine Substanz von höherem spezifischem Gewicht und größerem Brechungsindex übergeht. Für sicher festgestellt möchten wir diese Tatsache, bevor der Versuch mit größeren Mengen wiederholt ist, nicht halten, und erwähnen sie nur mit Rücksicht auf die von Semmler<sup>1)</sup> über das Verhalten des Carvenens gemachten Angaben. (Vergl. die folgende Mitteilung.)

Wurde das synthetische  $\alpha$ -Terpinen nach den Angaben von Wallach<sup>2)</sup> in petrolätherischer Lösung mit Natriumnitrit und Säure behandelt, so begann nach etwa 3 Stunden die Abscheidung der Nitrosit-Krystalle. Aus ungefähr 1 ccm Kohlenwasserstoff entstanden 0.2—0.3 g reines Nitrosit, das für sich und gemischt mit einem Präparat anderer Herkunft bei  $155^\circ$  schmolz.

Oxydation des synthetischen  $\alpha$ -Terpinens<sup>3)</sup>. 5.7 g Kohlenwasserstoff wurden nach der von Wallach<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift mit 26.9 g Kaliumpermanganat, 11.4 g Ätzkali, 326 g Wasser und 326 g Eis 2 Stunden auf der Maschine kräftig geschüttelt. Nach dem Abblasen unveränderten Kohlenwasserstoffs dampfte man das Filtrat vom Braunstein im Kohlendioxyd-Strom zur Trockne, extrahierte den Rückstand im Soxhlet-Apparat mit Alkohol, dampfte den Auszug ein und nahm den schmierigen Rückstand in Wasser auf. Trotz längeren Stehens im Vakuumexsiccator schieden sich keine Krystalle des bei  $237^\circ$  schmelzenden Erythrits ab, während diese Substanz bei der Oxydation anderer Terpinen-Präparate regelmäßig ohne Schwierigkeit erhalten wurde.

In Abweichung von Wallachs Verfahren wurde nunmehr die zurückgewonnene Schmiere  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und dann durch die Lösung Dampf geleitet. Es gingen Öltropfen über, die zum Teil erstarrten. Das gesamte Destillat zog

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 523 [1909].      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **239**, 36 [1897].

<sup>3)</sup> Dieser Teil der Versuche wurde von Hrn. Dr. Dannehl durchgeführt.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **362**, 297 [1908].

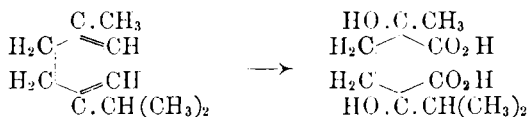
man 6—7 Mal mit Äther aus, trocknete das Extrakt über Natriumsulfat und destillierte den Äther ab. Es hinterblieb ein grünlich gefärbtes Öl, das allmählich zum größten Teil erstarrte. Nach dem Waschen mit Petroläther lag der Schmelzpunkt der rein weißen Kristalle scharf bei 73° und änderte sich beim Umkrystallisieren nicht. Für das Dilacton der  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure gibt Wallach den Schmelzpunkt zu 72—73° an. Daß diese Substanz vorlag, wurde überdies durch direkten Vergleich mit einem aus Pinen-Terpinen gewonnenen Präparat festgestellt.

Das Filtrat von den Kristallen, das die öligen Bestandteile und Petroläther enthielt, dampfte man ein, destillierte darauf den Rückstand und kochte das übergegangene Öl etwa 15 Minuten mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol. Äther entzog der alkalischen Flüssigkeit eine sehr geringe Menge eines Öles, das nicht identifiziert werden konnte.

Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit erst einmal mit Äther, dann dreimal mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Essigesters blieb ein fester Rückstand zurück, der bei 190° unter Aufschäumen schmolz und sich als die oben erwähnte, zu dem Dilacton gehörige Säure erwies. Aus dem ätherischen Extrakt wurden geringe Mengen der gleichen Substanz gewonnen, daneben etwas Öl von buttersäureähnlichem Geruch, wohl das Produkt einer weiter gegangenen Oxydation.

Endlich wurde noch die schwefelsaure Flüssigkeit, aus der ursprünglich das Dilacton abgetrieben worden war, mit Alkali übersättigt, einige Zeit gekocht, eingedampft und dann der Rückstand nach dem Ansäuern gleichfalls mit Äther und Essigester ausgezogen. Auch diese Auszüge hinterließen als einziges faßbares Produkt die Säure vom Schmp. 190°.

Soweit sich mithin Oxydationsprodukte haben nachweisen lassen, entsprechen sie dem durch das Schema



gekennzeichneten Vorgang.

Greifswald, Chemisches Institut.