

reichen anderen Fällen nachgewiesene optische Identität der Ionen mit dem undissoziierten Stoff erwiesen.

Refraktion und Absorption hängen auch, wenigstens bei organischen Verbindungen, innig mit einander zusammen. Eine Verstärkung (Exaltation) der Molrefraktion entspricht einer Verstärkung der Absorption, und namentlich einem Auftreten selektiver Absorption oder deren Verschiebung nach dem Gebiete längerer Wellen — was nicht nur für den Acetessigester und seine Verwandten, sondern auch für Nitrophenole, Oxybenzaldehyde, Oxyazobenzol u. a. gilt<sup>1)</sup>. Derartig ausgesprochene optische Änderungen durch Lösungsmittel und Salzbildung sind also auf chemische Veränderungen zurückzuführen und zwar teils auf wirkliche strukturisomere Umlagerungen durch Hauptvalenzen, teils aber auch auf konstitutive Veränderungen durch Nebenvalenzen.

Die vorliegende Arbeit ist von meinen Privatassistenten Dr. E. Hartmann und Dr. Chr. Hansen ausgeführt worden. Letzterem bin ich durch seine selbständige Mitwirkung auch bei der Entwicklung der leitenden Gesichtspunkte zu besonderem Danke verpflichtet.

---

**479. K. Auwers und G. Peters:**

**Zur Kenntnis mehrfach ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe mit semicyclischen Doppelbindungen.**

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

In ihrer kürzlich erschienenen<sup>2)</sup> ausführlichen Untersuchung über das spektrochemische Verhalten von Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen wiesen Auwers und Eisenlohr darauf hin, daß gerade auf dem besonders interessanten Gebiete der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe die optischen Verhältnisse noch wenig geklärt seien und daher hier weitere Arbeit erforderlich sei. In erster Linie galt es, mit möglicher Sicherheit »Normalwerte« für die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion solcher cyclischer Diene zu ermitteln, die ein ungestörtes konjugiertes System enthalten, und weiter, den Einfluß der verschiedenen Arten von Störungen festzustellen. Auch war dabei zu prüfen, ob und welche optische Unterschiede auftreten, wenn sich das eine Mal beide Doppel-

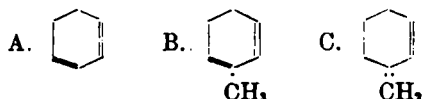
---

<sup>1)</sup> Hantzsch und Meisenburg, diese Berichte **43**, 95 [1910].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **82**, 65 [1910].

bindungen im Ring befinden, das andere Mal aber eine von ihnen semicyclisch auftritt.

Es handelte sich also um die optische Erforschung der drei Systeme



und ihrer Abkömmlinge.

Um einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu erbringen, beabsichtigten wir, die nach der bekannten Knoevenagel'schen Methode leicht zugänglichen Cyclohexenone (I) in Vertreter jener drei Körpergruppen überzuführen. Über die Chloride hofften wir zu Kohlenwasserstoffen des Typus A zu gelangen; die Grignardsche Synthese sollte Substanzen der Gruppe B liefern; Derivate von der Form C endlich durften nach dem Vorbilde Wallachscher Synthesen bei der Spaltung von Säuren des Schemas II erwartet werden.



Wir begannen mit dem vermutlich leichtesten Teil unserer Aufgabe, nämlich der Darstellung der Körper B. Als Ausgangsmaterial diente zunächst das 1,3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5.

Magnesiumhalogenalkyle verwandelten das Keton leicht und glatt in tertiäre Alkohole. In reinem Zustand isoliert wurde nur das Methylderivat; die homologe Äthyl- und Isopropylverbindung verarbeitete man gleich auf die Kohlenwasserstoffe weiter. Das 1,3,5-Trimethyl-cyclohexen-3-ol-5 ist ein fester Körper vom Schmp. 46° und siedet unter einem Druck von 17 mm unzersetzt bei 87—90°.

Um die zweckmäßigsten Bedingungen für die Abspaltung von Wasser aus diesem Alkohol zu ermitteln, haben wir eine große Anzahl von Versuchen angestellt. Erhitzen mit überschüssigem Magnesiumhalogenalkyl auf dem Wasserbade genügte nicht; dagegen entstand der Kohlenwasserstoff in leidlicher Ausbeute, wenn der Alkohol unter gewöhnlichem Druck auf höhere Temperatur erhitzt wurde. Von wasserentziehenden Mitteln erwiesen sich nur Oxalsäure und Kaliumbisulfat, die auch sonst für diesen Zweck mit Vorliebe benutzt werden, als geeignet. Vergleichende Versuche zeigten jedoch, daß Oxalsäure ein weniger reines Produkt liefert, vermutlich weil die Säure bei höherer Temperatur umlagernd oder polymerisierend auf den sehr empfindlichen Kohlenwasserstoff einwirkt. Weiter wurde es als vorteilhaft erkannt, alle Operationen in einer Atmosphäre von

Wasserstoff vorzunehmen und bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten.

Wir haben daher schließlich diesen Kohlenwasserstoff und seine Homologen regelmäßig in der Weise dargestellt, daß der betreffende Alkobil mit dem doppelten Gewicht Kaliumbisulfat im Vakuum erhitzt und gleichzeitig durch eine Capillare Wasserstoff durch den Apparat geleitet wurde. Die Fraktionierung der Reaktionsprodukte erfolgte nach der Trocknung mit Chlorcalcium gleichfalls im Vakuum und Wasserstoffstrom<sup>1)</sup>. Die erste fraktionierte Destillation wurde über Natrium ausgeführt, die folgenden — falls sie überhaupt erforderlich waren — zur Vermeidung unnötiger Verluste meist ohne Natrium.

Der aus dem dreifach methylierten Alkohol gewonnene Kohlenwasserstoff  $C_9H_{14}$  siedet unter gewöhnlichem Druck bei ungefähr  $151^\circ$ , unter einem Druck von 37 mm bei etwa  $63-64^\circ$ . Beim Aufbewahren polymerisiert er sich ebenso wie seine Homologen sehr rasch; auch oxydieren sich alle diese Stoffe, namentlich bei höherer Temperatur, schnell an der Luft.

In welcher Weise Dichte und optisches Verhalten von der Darstellungsweise der Präparate abhängt, zeigt die folgende Tabelle, die auf Grund der im experimentellen Teil mitgeteilten Einzelbeobachtungen bearbeitet worden ist<sup>2)</sup>.

Es waren dargestellt worden:

Präparat I: durch Erhitzen des Alkohols für sich in Luft auf  $130-140^\circ$ ;

Präparat II und III: durch Erhitzen des Alkohols mit Oxalsäure in Wasserstoff und Destillation bei gewöhnlichem Druck;

Präparat IV: desgleichen, jedoch im Vakuum (a—c sind verschiedene Fraktionen);

Präparat V: durch Erhitzen des Alkohols mit Kaliumbisulfat, im übrigen wie bei II und III;

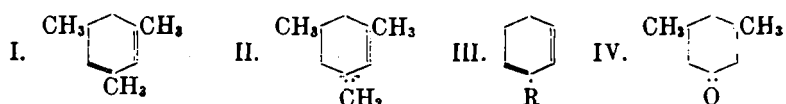
Präparat VI: desgl. mit Kaliumbisulfat im Vakuum und Wasserstoffstrom. Präparat VI war aus 82 g Alkohol gewonnen worden und durfte als besonders rein angesehen werden.

<sup>1)</sup> Bei allen Destillationen wurden Linnemannsche Aufsätze mit 1—3 Platinkörbchen und abgekürzte Thermometer benutzt. Erhitzt wurde stets im Ölbad.

<sup>2)</sup> Über die Berechnung und Bedeutung der  $\Sigma$ -Werte vergl. Auwers und Eisenlohr, diese Berichte 43, 809 [1910]; Journ. für prakt. Chem. [2] 82, 70 [1910].

Nr.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_D^{30}$	Exaltation für					
				$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$	$\Sigma_\alpha$	$\Sigma_D$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I	0.825	1.472	1.476	+1.05	+1.10	+0.42	+0.86	+0.90	+0.34 = 32%
II	0.823	1.468	1.471	+0.83	+0.87	+0.40	+0.68	+0.71	+0.33 = 35 »
III	0.821	1.467	1.471	+0.86	+0.90	+0.32	+0.70	+0.74	+0.26 = 24 »
IV <sup>a</sup>	0.824	1.470	1.474	+0.95	+1.02	+0.41	+0.78	+0.84	+0.34 = 31 »
IV <sup>b</sup>	0.827	1.473	1.477	+1.03	+1.10	+0.45	+0.84	+0.90	+0.37 = 34 »
IV <sup>c</sup>	0.824	1.472	1.476	+1.07	+1.14	+0.45	+0.88	+0.93	+0.37 = 34 »
V	0.828	1.476	1.480	+1.17	+1.23	+0.51	+0.96	+1.01	+0.42 = 39 »
VI	0.828	1.477	1.481	+1.24	+1.31	+0.53	+1.02	+1.07	+0.43 = 40 »

Vergleicht man die für die Refraktion und Dispersion des Körpers gefundenen Werte mit den Beobachtungen, die an anderen Cyclohexadienen gemacht worden sind, so drängt sich der Schluß auf, daß die Verbindung nicht, wie erwartet, die Formel I besitzt, sondern daß ihre Konstitution der Formel II entspricht.



Wenn auch, wie erwähnt, in bezug auf die optischen Verhältnisse der Cyclohexadiene noch vielfach Unsicherheit herrscht, so kann doch auf Grund der vorliegenden Beobachtungen, namentlich am  $\alpha$ -Phellandren, mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß Körper, die nach dem Schema III gebaut sind, nur eine sehr geringe Exaltation der Refraktion und eine mäßige der Dispersion aufweisen werden, die man vorläufig auf  $E\Sigma_D = +0.30$  und  $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 20\%$  schätzen kann<sup>1)</sup>.

Dagegen stimmen die gefundenen optischen Werte gut zu der Formel II. Eine derartige Substanz sollte in ihrem optischen Verhalten etwa den Styrolen mit einfach gestörter Konjugation entsprechen, für die folgende »Normalwerte« festgestellt worden sind:

$$E\Sigma_\alpha = +0.85 \quad E\Sigma_D = +1.0 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 45\% \text{ )}$$

Vergleicht man damit die an den besten Präparaten erhaltenen Werte:

$$E\Sigma_\alpha = +1.0 \quad E\Sigma_D = +1.05 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 40\%,$$

so liegt die Übereinstimmung auf der Hand.

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers und Eisenlohr, Journ. für prakt. Chem. [2] 82, 101 ff. [1910].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 82, 177 [1910].

Nach einer anderen Gesetzmäßigkeit, die sich aus den Untersuchungen von Auwers und Eisenlohr ergibt, sollte eine Verbindung von der Formel II ähnliche Exaltationen aufweisen wie das entsprechende Keton IV. Auch dies stimmt, denn für dieses Keton ergab sich:

$$E\Sigma_a = +0.89 \quad E\Sigma_D = +0.90 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = 41\% \text{ } ^1)$$

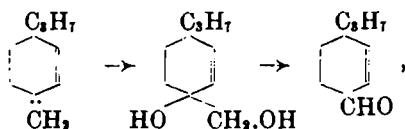
Obwohl nach den Ergebnissen der spektrochemischen Untersuchung kaum noch ein Zweifel über die Natur des Kohlenwasserstoffs bestehen konnte, schien es uns doch wünschenswert, seine Konstitution auch auf chemischem Wege zu bestimmen. Hier war man im wesentlichen auf den oxydativen Abbau angewiesen.

Da bei der Oxydation des Körpers II als Zwischenprodukt das Keton IV entstehen konnte, haben wir zunächst dessen Verhalten gegen Kaliumpermanganat geprüft. Dabei wurde in befriedigender Ausbeute die zu erwartende  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -acetobuttersäure oder  $\delta$ -Keto- $\beta$ -methyl-pentan-carbonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , erhalten.

Unsere Hoffnung, dieser Säure bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat wieder zu begegnen, ging nicht in Erfüllung, vermutlich weil das Keton bei dem Prozeß nicht in nennenswerter Menge gebildet, sondern der primär entstehende Erythrit in anderer Weise weiter verändert wurde. Alle Versuche, bei denen der Kohlenwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen so lange mit Permanganat behandelt wurde, bis die rote Farbe bestehen blieb, verliefen gänzlich ergebnislos, denn es gelang in keinem Fall, aus dem Gemisch der Spaltprodukte eine einheitliche Substanz herauszuarbeiten.

Ebenso wenig Glück hatten wir mit Versuchen, ein charakteristisches Produkt der partiellen Oxydation zu fassen.

Da Wallach <sup>2)</sup> und W. Müller <sup>3)</sup> durch vorsichtige Oxydation das  $\beta$ -Phellandren in ein ungesättigtes Glykol und weiter in Tetrahydro-cuminaldehyd verwandeln konnten:



versuchten wir, auch unseren Kohlenwasserstoff in einen Aldehyd überzuführen. Wir erhielten jedoch nur so geringe Mengen einer

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 127.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **340**, 12 [1905].

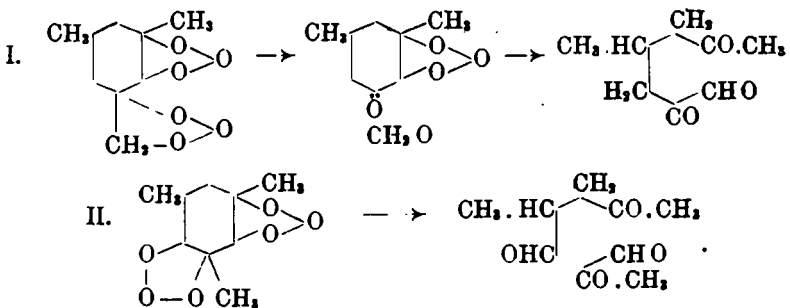
<sup>3)</sup> Inaug.-Dissert., S. 49 ff., Göttingen 1906.

Substanz, in der wir den gewünschten Aldehyd vermuten konnten, daß eine nähere Untersuchung ausgeschlossen war.

Mehrfach entstand bei diesen Versuchen, bei denen 1 Atom-Gew. aktiver Sauerstoff oder noch weniger auf 1 Mol.-Gew. Substanz angewandt wurde, ein gut krystallisierter, gesättigter, neutraler Körper vom Schmp. 96—97°. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_9H_{16}O_3$ ; er war also jedenfalls ein Oxyd, das aus dem primär entstandenen Erythrit durch Abspaltung von Wasser hervorgegangen war. Für die Aufklärung der Konstitution des Kohlenwasserstoffs hatte die Substanz keinen Wert.

Bei allen Versuchen zur partiellen Oxydation wurden reichliche Mengen Kohlenwasserstoff unverändert zurückgewonnen, ein Beweis dafür, daß ein Teil der Substanz eine weitergehende Oxydation erfahren hatte, und daran scheiterten diese Versuche.

Inzwischen war im hiesigen Institut eine Ozon-Anlage, ähnlich der von Harries<sup>1)</sup> beschrieben, eingerichtet worden, und wir wandten nun dieses Oxydationsmittel an, das von Harries in so vielen Fällen mit Erfolg benutzt worden ist. Komplikationen, wie bei der Anwendung von Permanganat, erschienen bei der Oxydation mit Ozon ausgeschlossen. Besaß der Kohlenwasserstoff die angenommene Konstitution, so mußten aller Voraussicht nach bei der Spaltung seines Dizonids dieselben Produkte auftreten wie bei der Zersetzung des Keton-ozonids, während eine Verbindung von der Formel I andere Verbindungen liefern mußte:

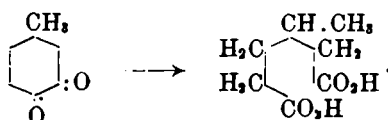


Zunächst wurde das Keton in Eisessig 8 Stunden mit Ozon behandelt. Das nach der Zersetzung des Ozonids erhaltene Reaktionsprodukt war nicht einheitlicher Natur und bestand zum größten Teil aus derselben Methyl-aceto-buttersäure, die bei der Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat erhalten worden war.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 848, 341 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 874, 300 [1910]

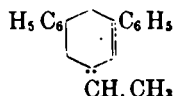
Nach den früheren Studien von Harries über den Verlauf der Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Ozon mußte das Auftreten einer Säure an Stelle der erwarteten neutralen Produkte überraschen. In jüngster Zeit<sup>1)</sup> hat jedoch Harries einen ganz ähnlichen Fall mitgeteilt, denn er fand, daß bei der Zersetzung des Pulegonozonids neben Aceton nicht das 1-Methyl-cyclohexandion-3.4 entsteht, sondern  $\beta$ -Methyl-adipinsäure:



Als darauf der Kohlenwasserstoff in gleicher Weise behandelt wurde, erhielt man ebenfalls ein Gemisch verschiedener Produkte, die zum größten Teil sauren Charakter besaßen. Die Natur einer Säure, die bei 219—221° unter 14 mm Druck siedete, ist noch nicht aufgeklärt worden, dagegen wurde wiederum die mehrfach genannte Methyl-aceto-buttersäure in Form ihres Semicarbazons isoliert und mit Sicherheit identifiziert.

Damit ist auch auf chemischen Wege der Beweis erbracht, daß der fragliche Kohlenwasserstoff das Methenderivat II ist.

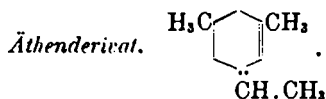
Erwähnt sei noch, daß vor einigen Jahren Kohler<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Magnesiumbromäthyl auf Diphenyl-cyclohexenon einen Kohlenwasserstoff erhielt, den er als Äthenderivat von der Formel



erkannte. In diesem Falle konnte der Konstitutions-

beweis durch die Oxydation des Körpers mit Kaliumpermanganat erbracht werden.

In bestem Einklang mit dem Ergebnis der Untersuchung des Methenderivates stehen die optischen Bestimmungen, die an den beiden Homologen ausgeführt wurden.



Siedet unter gewöhnlichem Druck bei etwa 178°.

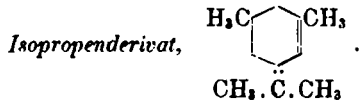
Es wurden gewonnen:

Präparat I (a und b): durch Erhitzen des Alkohols auf 150—160° in Luft und Destillation unter gewöhnlichem Druck;

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 37, 389 [1907].

Präparat II: durch Zersetzen mit Oxalsäure und Destillation in Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck.

Nach der besten Methode — Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum in einer Wasserstoff-Atmosphäre — sind von dieser Substanz noch keine Präparate dargestellt worden<sup>1)</sup>.



Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck um 196°, unter 36 mm Druck um 101°.

Dargestellt wurden:

Präparat III: durch Zersetzung des Alkohols mit Oxalsäure und Destillation in Luft unter gewöhnlichem Druck;

Präparat IV: desgl.; jedoch in Wasserstoff;

Präparat V: wie IV; jedoch im Vakuum;

Präparat VI: wie V; jedoch mit Kaliumbisulfat.

Nr.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_D^{20}$	Exaltation für						
				$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$	$\Sigma_\alpha$	$\Sigma_D$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	
I	a	0.835	1.480	1.484	+1.32	+1.39	+0.53	+0.97	+1.02	+0.39=37%
	b	0.837	1.483	1.487	+1.43	+1.50	+0.57	+1.05	+1.10	+0.42=40 »
II		0.833	1.476	1.480	+1.09	+1.14	+0.39	+0.80	+0.84	+0.29=27 »
III		0.841	1.481	1.485	+1.25	+1.31	+0.51	+0.83	+0.87	+0.34=33%
IV		0.844	1.481	1.485	+1.04	+1.09	+0.49	+0.70	+0.73	+0.33=32 »
V		0.859 <sup>2)</sup>	1.492	1.495	+1.08	+1.16	+0.67	+0.72	+0.77	+0.45=44 »
VI		0.848	1.492	1.496	+1.80	+1.89	+0.79	+1.20	+1.26	+0.53=51 »

Wie weit unsere Kohlenwasserstoffe einheitlich sind, bleibt, wie stets bei derartigen Substanzen, eine offene Frage, die sich mit unseren heutigen Hilfsmitteln nicht streng beantworten läßt. Es ist wahrscheinlich, daß die Wasserabspaltung aus den Alkoholen nicht aus-

<sup>1)</sup> Nachtrag bei der Korrektur: Nach gefälliger brieflicher Mitteilung von Hrn. Klages ist mit unserem Ätherderivat identisch der von diesem Forscher als Dihydro-1-äthylxylol bezeichnete Kohlenwasserstoff, (diese Berichte 40, 2363 [1907]). Aus den Klages'schen Beobachtungen berechnen sich für sein Präparat die Werthe

$$E\Sigma_\alpha = +1.00 \quad E\Sigma_D = +1.03 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma = 46\%.$$

<sup>2)</sup> Bei den Reinigungsoperationen wurde dieses Präparat einmal stark überhitzt; aus diesem Grunde ist vermutlich die Dichte abnorm hoch gefunden worden.



schließlich in einer Richtung erfolgt, daß daher neben den Körpern mit semicyclischer Doppelbindung auch mehr oder weniger von den Isomeren entsteht, die beide Doppelbindungen im Ring enthalten. Dafür spricht vor allem die Tatsache, daß die rohen Kohlenwasserstoffe stets unscharf siedeten und bei Verarbeitung kleinerer Mengen auch nicht auf einen scharfen Siedepunkt gebracht werden konnten. Am stärksten trat diese Erscheinung bei dem Isopropenderivat hervor. Auch wichen mitunter die Dichten verschiedener Fraktionen eines Präparates stärker von einander ab, als es, unter den Versuchsbedingungen, durch beginnende Polymerisation zu erklären war<sup>1)</sup>.

Nach den eingehenden Untersuchungen von Wallach<sup>2)</sup> über die Eigenschaften der Cyclohexene mit semicyclischer und ihrer Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung zeichnen sich die erstere durch höhere Molrefraktion, höheres spez. Gewicht und meist auch höheren Siedepunkt aus; ferner sind sie bei höherer Temperatur verhältnismäßig beständig, werden aber leicht durch wäßrige Säuren in die Isomeren verwandelt. Damit stehen unsere Beobachtungen an den beschriebenen Cyclohexadienen durchaus im Einklang. Die Präparate mit den höchsten Siedepunkten besaßen nicht nur das höchste spez. Gewicht, sondern auch die stärksten optischen Exaltationen, während die Molrefraktion hätte niedriger sein müssen, wenn die Erhöhung des Siedepunktes und der Dichte eine Folge partieller Polymerisation gewesen wäre. Ferner erwiesen sich derartige Präparate beim Erhitzen für sich oder mit alkalischen Mitteln leidlich beständig; kochte man sie aber mit wäßriger oder noch besser alkoholischer verdünnter Schwefelsäure, so wurden sie in Substanzen mit niedrigerem spez. Gewicht und kleinerem Brechungsvermögen verwandelt. Wahrscheinlich lagen in diesen Produkten die Isomeren mit zwei endocyclischen Doppelbindungen vor; doch müssen hierüber noch weitere Untersuchungen angestellt werden, da bei diesem Umwandlungsprozeß unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen regelmäßig die Substanzen zum größten Teil polymerisiert werden, und die Gewinnung genügend reiner Präparate daher noch nicht gelungen ist.

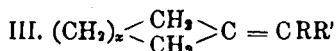
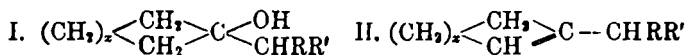
Aus der Gesamtheit unserer Versuche, von denen wir in dieser Arbeit nur einen Teil anführen können, ergibt sich somit vorläufig Folgendes:

1. Während nach Wallachs Forschungen Alkohole vom Typus (I) durch Wasserabspaltung vorzugsweise in »ringungesättigte« Kohlen-

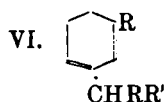
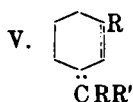
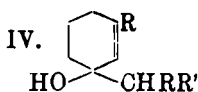
<sup>1)</sup> Unsere Versuche, aus diesen Kohlenwasserstoffen kristallisierte Nitrosite oder Nitroschloride zu gewinnen, waren bis jetzt erfolglos.

<sup>2)</sup> Ann d. Chem. 360, 26 ff. [1908].

wasserstoffe (II) übergehen und die isomeren Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung (III), nur auf Umwegen gewonnen werden



können, liefern umgekehrt die von uns untersuchten ungesättigten Alkohole (IV) überwiegend Diene mit semicyclischer Doppelbindung (V), die erst unter dem Einfluß umlagernder — namentlich saurer — Agenzien in die Isomeren von der Form VI überzugehen scheinen:



Bei der Verwendung von Oxalsäure, Ameisensäure und ähnlichen Mitteln zur Wasserabspaltung erhält man daher Gemische, die vermutlich nicht unbeträchtliche Mengen der Verbindungen mit zwei endocyclischen Doppelbindungen enthalten. Dagegen bestehen die mit Hilfe von Kaliumbisulfat unter Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln gewonnenen Präparate ganz überwiegend aus den Substanzen vom Schema V, die bei Verarbeitung genügend großer Mengen durch fraktionierte Destillation in annähernd reinem Zustand erhalten werden können.

2. Als Normalwerte für die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen des Typus V kann man bis auf weiteres folgende Werte annehmen:

$$E\Sigma_a = +1.0-1.2 \quad E\Sigma_D = +1.1-1.3 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = 40-50 \%$$

Da alle bisher untersuchten Präparate noch kleine Mengen der isomeren Kohlenwasserstoffe enthalten haben können, werden für ganz reine Präparate voraussichtlich die oberen Grenzzahlen annähernd zutreffen.

Hervorgehoben sei noch, daß Hr. W. A. Roth die aus der optischen Untersuchung gezogenen Schlüsse auf thermochemischem Wege bestätigen konnte. Denn die von ihm bestimmten Verbrennungswärmen dieser Körper sind wesentlich höher, als man für Cyclohexadiene mit einer rein endocyclischen ungestörten oder gestörten Konjugation erwarten sollte; und zwar sind die Unterschiede von ungefähr demselben Betrage, wie sie Roth bei der direkten Umwandlung von Körpern mit einer semicyclischen Doppelbindung in die isomeren Benzolderivate

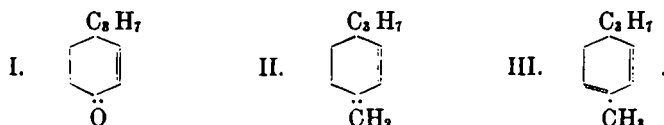
gefunden hat<sup>1)</sup>. Hierüber soll im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen demnächst berichtet werden.

Da nach dem bekannten Gesetz der Reaktionsstufen in der Regel von zwei möglichen Systemen oder Gebilden zunächst das labilere entsteht, so könnte man erwarten, daß allgemein die aus  $\alpha$ -ungesättigten cyclischen Ketonen nach Grignard gewonnenen Alkohole primär Diene mit einer semicyclischen Doppelbindung liefern werden, die freilich von recht ungleicher Beständigkeit sein können.

Wie weit dies zutrifft, wird die fortschreitende Erforschung der hydroaromatischen Verbindungen lehren.

Ein besonders interessantes Problem bietet in dieser Hinsicht die Umwandlung des  $\Delta^2$ -Isopropyl-cyclohexenons (I) durch Magnesiumjodmethyl in einen Kohlenwasserstoff, die von Wallach<sup>2)</sup> durchgeführt worden ist.

Nach den vorstehenden Ausführungen sollte bei dieser Reaktion eine Substanz von der Formel II entstehen, die nach Wallach dem  $\beta$ -Phellandren zukommt. Isoliert wurde jedoch von Wallach die isomere  $\alpha$ -Verbindung (III):



Wallach gibt indessen selber an, daß dem erhaltenen  $\alpha$ -Phellandren Isomere beigemischt gewesen sein können; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß man unter anderen Versuchsbedingungen das  $\beta$ -Derivat als Hauptprodukt gewinnen kann.

Eine erneute Untersuchung des  $\beta$ -Phellandrens erscheint auch deswegen erwünscht, weil die bisher erhaltenen Präparate sämtlich optisch normal waren, während ein Körper von der Formel II nach den Ergebnissen der vorstehenden Arbeit unbedingt kräftige optische Exaltationen aufweisen muß.

#### Experimentelles.

Für den größten Teil der Versuche wurde das 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 so, wie man es nach der Knoevenagelschen Vorschrift erhält, verwendet. Später stellte es sich heraus, daß, namentlich bei der Einwirkung von Isopropylmagnesiumbromid, die Ausbeuten an tertiärem Alkohol besser sind, wenn man das Keton vor der Ope-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 654 [1910].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 359, 283 [1908].

ration durch Destillation im Vakuum besonders reinigt.  $Sdp_{14} = 86-87^{\circ}$  1).

*Darstellung der Alkohole.* Die Reaktion zwischen Magnesiumjodmethyl (1.05 Mol.-Gew.) und dem Keton (1 Mol.-Gew.) — beide in der etwa 10-fachen Menge Äther gelöst — war sehr lebhaft. Nach dem Zugeben des Ketons wurde noch 5–10 Minuten erwärmt; dann goß man die Flüssigkeit in eine eisgekühlte Salmiaklösung ein, trocknete die ätherische Schicht über Natriumsulfat und destillierte darauf den Äther, zum Schluß unter Durchsaugen von Luft, ab. Beim Abkühlen erstarrte der Alkohol zu einer krystallinischen Masse.

Das 1.3.5-Trimethyl-cyclohexen-3-ol-5 konnte nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden, da es bereits bei der Berührung mit den Dämpfen von Petroläther zerfloß. Ein durch Aufstreichen auf eisgekühlten Ton gereinigtes Präparat schmolz bei  $46^{\circ}$  und war nach vierwöchigem Aufbewahren über Schwefelsäure noch unverändert. Unter einem Druck von 17 mm ging die Substanz bei  $87-90^{\circ}$  über; das Destillat blieb flüssig, erstarrte jedoch beim Impfen.

0.1706 g Sbst.: 0.4810 g  $CO_2$ , 0.1820 g  $H_2O$ .

$C_9H_{16}O$ . Ber. C 77.1, H 11.5.

Gef. • 76.9, • 11.9.

I.  $d_4^{20.2} = 0.9132$ . —  $n_D = 1.47053$ ,  $n_D = 1.47349$ ,  $n_B = 1.48087$ ,  $n_T = 1.48715$   
bei  $19.3^{\circ}$ .

II.  $d_4^{20.6} = 0.9140$ . —  $n_D = 1.46995$ ,  $n_D = 1.47251$ ,  $n_B = 1.47999$ ,  $n_T = 1.48608$   
bei  $21.5^{\circ}$ ).

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_B$	$M_T$	$M_T - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O$   <sup>1)</sup>	42.28	42.55	—	—	1.18
Gef. { I. . . . .	42.81	43.04	43.62	44.10	1.29
II. . . . .	42.76	43.00	43.58	44.05	1.29
EM (im Mittel)	+0.51	+0.47	—	—	+0.11 = 9%
EΣ (> > )	+0.36	+0.34	—	—	+0.08 = 9%

Bei der Darstellung des entsprechenden äthylierten Alkohols erwies es sich als zweckmäßig, 2 Mol.-Gew. Magnesiumverbindung auf 1 Mol.-Gew. Keton anzuwenden und das Reaktionsgemisch 1–2 Stunden zu erwärmen. Ebenso wurde bei der Darstellung des Iso-

1) Bei der Bestimmung der Siedepunkte befand sich, von vereinzelt Ausnahmen abgesehen, der Faden des Thermometers ganz im Dampf. Dies gilt auch für die Siedepunktangaben in den beiden folgenden Arbeiten.

2) Für die Umrechnung der Werte von Dichten und Brechungsindices auf bestimmte Temperaturen ist stets die Änderung in der Dichte zu 0.0008, im Brechungsindex zu 0.00045 für je  $1^{\circ}$  angenommen worden; vergl. diese Berichte 42, 2424 [1909].

propylderivates verfahren, nur erwärmt man noch länger, etwa 3 Stunden.

Näher untersucht wurden diese Alkohole, die wir als klare, etwas gelbliche Flüssigkeiten gewannen, nicht.

*1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexen-3.*

Als das Keton mit der bimolekularen Menge Magnesiumjodmethyl vereinigt und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde bei weiterer Verarbeitung nur der tertiäre Alkohol, kein Kohlenwasserstoff, gewonnen.

Dreistündiges Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid lieferte ein hochsiedendes Produkt.

Kochte man statt dessen den Alkohol mit 98-prozentiger Ameisensäure, so entstand Kohlenwasserstoff, doch war die Ausbeute mäßig und das Verfahren nicht empfehlenswert.

Von den zahlreichen anderen Präparaten, die im Laufe der Arbeit dargestellt wurden, sind folgende näher untersucht worden:

I. 15 g Alkohol wurden 2 Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt, wobei sich zwei Schichten bildeten. Man nahm das Ganze in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und destillierte darauf. Das Öl ging unter 762 mm von 148—161° über, das meiste bei 150—152.5°. Diese Fraktion kam zur Untersuchung. Ausbeute: etwa 6 g.

II. Ein Gemisch von Alkohol und der 1½-fachen Menge Oxalsäure wurde im Wasserstoffstrom im Laufe einer halben Stunde so hoch erhitzt, daß Kohlenwasserstoff überzudestillieren begann, und dann auf dieser Temperatur gehalten. Das Destillat wurde mit Natronlauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Das meiste siedete bei 150—153° (754 mm) und wurde untersucht, eine kleine Menge bei 153—156° Zusammen 6 g aus 18 g Alkohol.

III. Bei einem ähnlichen Versuch wurde durch Fraktionierung ein Produkt vom Sdp. 149.8—150.4° (752 mm) gewonnen.

IV. 20 g Alkohol wurden mit Oxalsäure von vornherein im Vakuum erhitzt und der Kohlenwasserstoff in dem gleichzeitig durchgeleiteten Wasserstoffstrom abdestilliert. Aufgefangen wurde bei der Rektifikation der Vorlauf bis 60° (a), die Hauptmenge von 60—66° (36 mm) (b). Zusammen 7 g. Bei einer erneuten Destillation am folgenden Tage ging alles zwischen 58° und 64° (37 mm) über (c).

V. Ein Gemisch von 20 g Alkohol und der doppelten Menge frisch geschmolzenem und fein gepulvertem Kaliumbisulfat wurde in der gleichen Weise verarbeitet. Die Hauptmenge siedete bei 63—66° (38 mm). Ausbeute: 9 g.

VI. Der Versuch wurde mit 82 g Alkohol wiederholt. Bei der ersten Destillation ging das meiste von 61—66° über. Ausbeute: 40 g.

Nr.	$d_4^{t_1}$	$n_{\alpha}^{t_1}$	$n_{\beta}^{t_1}$	$n_{\gamma}^{t_1}$	$n_{\delta}^{t_1}$	
I.	0.8245 (20.7°)	1.47162	1.47555	1.48576	1.49496 (20.8°)	
II.	0.8220 (20.6°)	1.46857	1.47231	1.48203	1.49156 (17.9°)	
III.	0.8222 (18.7°)	1.46827	1.47192	1.48165	1.49007 (17.7°)	
IV.	a	0.8233 (20.6°)	1.46975	1.47379	1.48371	1.49282 (20.5°)
	b	0.8267 (20.5°)	1.47299	1.47712	1.48753	1.49680 (20.4°)
	c	0.8238 (20.3°)	1.47221	1.47623	1.48663	1.49583 (19.2°)
V.	0.8282 (20.0°)	1.47614	1.48025	1.49120	1.50086 (19.4°)	
VI.	0.8280 (20.1°)	1.47653	1.48074	1.49168	1.50153 (20.2°)	

	$M_{\alpha}$	$M_{\beta}$	$M_{\gamma}$	$M_{\delta} - M_{\alpha}$			
Ber. für $C_9H_{14}$	40.40	40.64	—	1.32			
Gef.	I.	41.45	41.74	42.51	43.19	1.74	
	II.	41.23	41.51	42.24	42.95	1.72	
	III.	41.26	41.54	42.27	42.90	1.64	
	IV.	a	41.35	41.66	42.40	43.08	1.73
		b	41.43	41.74	42.51	43.20	1.77
		c	41.47	41.78	42.55	43.24	1.77
V.	41.57	41.87	42.69	43.40	1.83		
VI.	41.64	41.95	42.76	43.49	1.85		

Analysiert wurde ein Präparat vom Sdp. 61—66° (37 mm)<sup>2)</sup>.

0.1484 g Sbst.: 0.4815 g  $CO_2$ , 0.1575 g  $H_2O$ .

$C_9H_{14}$ . Ber. C 88.5, H 11.5.

Gef. » 88.5, » 11.9.

### 1,3-Dimethyl-5-äthen-cyclohexen-3.

Zur Untersuchung gelangten folgende Präparate:

I. Der zugehörige Alkohol wurde allmählich auf 150—160° erhitzt, worauf der Kohlenwasserstoff langsam überdestillierte. Bei der Rektifikation unter 760 mm Druck wurde eine Fraktion von 174—177.5° (a), eine zweite von 177.5—179° (b) aufgefangen. Die Ausbeute war sehr mäßig.

II. Der Alkohol wurde mit Oxalsäure im Wasserstoffstrom erhitzt. Erhalten wurden aus 14 g Keton gegen 6 g Kohlenwasserstoff; davon ging die Hauptmenge bei 175—178° (753 mm) über.

Nr.	$d_4^{t_1}$	$n_{\alpha}^{t_1}$	$n_{\beta}^{t_1}$	$n_{\gamma}^{t_1}$	$n_{\delta}^{t_1}$	
I.	a	0.8338 (21.2°)	1.47975	1.48385	1.49430	1.50374 (19.8°)
	b	0.8360 (21.3°)	1.48255	1.48675	1.49748	1.50720 (19.9°)
II.	0.8332 (20.0°)	1.47701	1.48092	1.49070	1.49930 (17.7°)	

<sup>1)</sup> Alle Dichtebestimmungen in dieser und den beiden folgenden Arbeiten sind auf den luftleeren Raum bezogen.

<sup>2)</sup> Nur Präparate von diesem Kohlenwasserstoff und seinen Homologen, die vor der Verbrennung frisch im Wasserstoff destilliert worden waren, lieferten stimmende Werte; bei anderen wurde stets zu wenig Kohlenstoff gefunden.

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{16}$	44.97	45.24	—	—	1.43
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{a} \\ \text{b} \end{array} \right.$	46.29	46.63	47.48	48.25	1.96
	46.40	46.74	47.61	48.40	2.00
	46.06	46.38	47.18	47.88	1.82

0.1526 g Sbst.: 0.4938 g  $CO_2$ , 0.1692 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.2, H 11.8.

Gef. » 88.2, » 12.4.

### 1.3-Dimethyl-5-isopropen-cyclohexen-3.

Über Darstellung und Eigenschaften der optisch untersuchten Präparate sei Folgendes angegeben:

I. Der tertiäre Alkohol, der aus 50 g Keton erhalten worden war, wurde mit dem doppelten Gewicht gewöhnlicher Oxalsäure erhitzt und der überdestillierte Kohlenwasserstoff zweimal unter gewöhnlichem Druck rektifiziert. Bei der zweiten Destillation ging unter 760 mm Druck das meiste bei 191–196° über. Die Ausbeute war infolge eines Unglücksfalles schlecht.

II. Wurde nach demselben Verfahren aus 14 g Keton im Wasserstoffstrom dargestellt. Das meiste ging inkonstant zwischen 190° und 198° über. Die Ausbeute war schlecht.

III. Ebenso dargestellt, jedoch wurden alle Operationen unter vermindertem Druck ausgeführt. Die Destillation über Natrium verlief infolge Überhitzung unregelmäßig. Nach mehrfacher Rektifikation wurde schließlich in geringer Ausbeute ein Produkt vom Sdp. 106–109° (46 mm) erhalten.

IV. Wie III, jedoch unter Anwendung von Kaliumdisulfat hergestellt. Bei der wiederholten Destillation über Natrium ging wieder viel Substanz verloren, da Natrium auch auf den reinen Kohlenwasserstoff, namentlich bei höherer Temperatur, einzuwirken scheint. Man darf daher diese Verbindung nur über ganz kleinen Mengen Natrium destillieren. Das schließlich erhaltene Produkt siedete unter 36 mm Druck bei 99–103°. Die Ausbeute war nur mäßig, jedoch erheblich besser als nach den anderen Methoden.

Nr.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_D^{25}$	$n_D^{30}$	$n_D^{35}$
I.	0.8395 (21.4°)	1.48119	1.48521	1.49516	1.50412 (19.1°)
II.	0.8448 (19.0°)	1.48168	1.48559	1.49564	1.50450 (18.0°)
III.	0.8561 <sup>1)</sup> (23.6°)	1.48938	1.49367	1.50466	1.51473 (23.2°)
IV.	0.8465 (22.4°)	1.49072	1.49519	1.50674	1.51716 (22.5°)

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{18}$	49.54	49.84	—	—	1.54
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \\ \text{IV.} \end{array} \right.$	50.79	51.15	52.04	52.84	2.05
	50.58	50.93	51.82	52.61	2.03
	50.62	51.00	51.96	52.88	2.21
	51.34	51.73	52.75	53.67	2.33

<sup>1)</sup> Vergl. Anm. 2, S. 3089.

0.1610 g Sbst.: 0.5157 g CO<sub>2</sub>, 0.1799 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 87.9, H 12.1.

Gef. » 87.4, » 12.5.

*Oxydation des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-ons-5.*

*a) Oxydation mit Kaliumpermanganat.*

Zu einer Emulsion von 12.4 g Keton in einer Lösung von 20 g Pottasche in 300 g Wasser, die durch Zugabe von Eisstücken gekühlt wurde, ließ man an der Turbine allmählich eine Lösung von 43.2 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser fließen. Die Entfärbung ging rasch vor sich, bis die 3 Atom-Gew. Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat hinzugefügt war; dann verschwand die rote Farbe kaum mehr, und der Versuch wurde daher unterbrochen. Man kochte auf, filtrierte vom Braunstein ab, zog das Filtrat ein paar Male mit Äther aus und dampfte es dann auf ein kleines Volumen ein. Da sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure nichts ausschied, wurde die Flüssigkeit 14-mal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen hinterblieben etwa 5 ccm einer öligen Säure, die bei längerem Stehen mit Semicarbazid in alkoholisch-wässriger Lösung reichliche Mengen eines Semicarbazons lieferte.

Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag bei 168—169°; nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz, langsam erhitzt, bei 170—171°, rasch erhitzt bei 174°.

0.1469 g Sbst.: 26.7 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 20.9. Gef. N 21.1.

Durch Erwärmen mit 30-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde das Semicarbazon gespalten. Die freie β-Methyl-γ-aceto-buttersäure blieb flüssig und siedete unter 12 mm Druck bei 140—142°. Dieser Befund stimmt genügend überein mit den Angaben v. Schillings und Vorländers<sup>1)</sup>, die an einem aus Methylhydroresorcylsäureester dargestellten Präparat Sdp.<sub>15</sub> = 141° beobachteten. Dagegen fanden Knoevenagel und Brunswig<sup>2)</sup> an einem Präparat, das sie aus dem Diäthylester der δ-Keto-β-methylpentan-α,α-dicarbonensäure gewonnen hatten, den wesentlich höheren Wert Sp<sub>11</sub>. = 153—154°.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure haben wir noch deren optische Konstanten bestimmt und ihr Silbersalz analysiert.

d<sub>4</sub><sup>18.7</sup> = 1.0614. — n<sub>α</sub> = 1.44383, n<sub>D</sub> = 1.44611, n<sub>β</sub> = 1.45203, n<sub>γ</sub> = 1.45684 bei 18.2°.

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>γ</sub> — M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	35.95	36.21	—	—	0.90
Gef. . . . .	36.04	36.20	36.61	36.95	0.91

0.3391 g Sbst.: 0.1462 g Ag.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Ag. Ber. Ag 43.0. Gef. Ag 43.1.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 308, 188 [1899]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2182 [1902].



b) *Oxydation mit Ozon.*

Durch eine Lösung von 10 g Dimethyl-cyclohexanon in 20 g Eisessig wurde unter Eiskühlung 8 Stunden ein Strom etwa 7-proz. Ozons hindurchgeleitet. Schon nach kurzer Zeit begann sich die Flüssigkeit gelb zu färben und war zum Schluß in ein intensiv gelbes Öl verwandelt. Nachdem durch allmähliches Erwärmen und schließliches Kochen das entstandene Ozonid zerstört worden war, wurde der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und darauf der ölige Rückstand im Vakuum rektifiziert. Unter einem Druck von 14 mm gingen zwischen 143° und 150° etwa 5 ccm eines gelben Öles über, das saure Eigenschaften besaß und das oben erwähnte Semicarbazon vom Schmp. 174° lieferte. Die Ausbente an Semicarbazon der Methylaceto-buttersäure war bei diesem Versuch weniger gut als bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat.

*Oxydation des Kohlenwasserstoffs C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>.*a) *Oxydation mit Kaliumpermanganat.*

Zu einer Suspension des Kohlenwasserstoffs in Wasser ließ man unter Eiskühlung und Turbinieren so viel einer 1-proz. Permanganatlösung fließen, als 1 Atom-Gew. aktiven Sauerstoffs entsprach, blies Wasserdampf durch, engte darauf das alkalische Filtrat ein und schüttelte es dann mehrfach mit Chloroform durch<sup>1)</sup>. Nach dem völligen Verjagen des Chloroforms hinterblieben Krystalle, die durch ölige Beimengungen braun gefärbt waren. Man strich das Produkt auf Ton und krystallisierte es aus niedrig siedendem Petroläther um.

Weiß, blättrige Krystalle vom Schmp. 96—97°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Mitteln, auch in Wasser. Entfärbt nicht sodaalkalische Permanganatlösung.

Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Formel C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.

0.0668 g Subst.: 0.1547 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.8, H 9.3.

Gef. » 63.2, » 9.8.

Neben diesem indifferenten Produkt war ein Gemisch ungesättigter und gesättigter Säuren entstanden.

Bei einem ähnlichen Versuch, bei dem für die Oxydation nur  $\frac{3}{4}$  Atom-Gew. Sauerstoff verwendet wurden, säuerte man das Reaktionsgemisch kräftig mit Schwefelsäure an und blies Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Die ersten 100 ccm des Destillats gaben mit Semicarbazid eine Fällung, später wurde kein Niederschlag mehr erhalten. Jenes Semicarbazon schmolz in rohem Zustand bei 180—181°; seine Menge — aus 12.5 g Kohlenwasserstoff — betrug nur etwa 0.1 g.

<sup>1)</sup> Dieser Versuch wurde im wesentlichen nach den Angaben von W. Müller (Inaug.-Diss., Göttingen 1906) über die Oxydation des  $\beta$ -Phellandrens durchgeführt.

Die zahlreichen Versuche, den Kohlenwasserstoff durch kräftigere Oxydation abzubauen, können hier übergangen werden, da sie zu keinen brauchbaren Ergebnissen geführt haben.

b) *Oxydation mit Ozon.*

15 g Kohlenwasserstoff wurden in der gleichen Weise wie das Dimethylcyclohexanon 12 Stunden mit Ozon behandelt; auch die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts war die gleiche. Bei der fraktionierten Destillation ging das meiste (6 ccm) unter einem Druck von 17 mm von 143–178° über, je 1 ccm bei höherer und bei niedrigerer Temperatur. Da sich das gelb gefärbte Öl als ein Gemisch von sauren und indifferenten Produkten erwies, schüttelte man alles zusammen in ätherischer Lösung mit Soda durch. Ungefähr 2 ccm indifferentes Öl wurden auf diese Weise isoliert, die zwischen 140–160° (14 mm) übergangen. Ebenso unscharf siedete die aus der alkalischen Flüssigkeit zurückgewonnene Säure; nur ein kleiner Teil destillierte ziemlich konstant bei 219–221° (14 mm).

Es blieb daher nichts weiter übrig, als das Säuregemisch mit Semicarbazid zu behandeln. Dabei entstand in verhältnismäßig reichlicher Menge das bekannte Semicarbazon der  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -aceto-buttersäure, das durch seinen Schmp. 174° und direkten Vergleich mit den früher gewonnenen Präparaten identifiziert wurde.

*Überführung des Kohlenwasserstoffs C<sub>9</sub>H<sub>14</sub> in Mesitylen.*

Zu 6 g Kohlenwasserstoff in alkoholisch-ätherischer Lösung ließ man unter Eiskühlung 1 Mol.-Gew. Brom tropfen. Weiteres Brom wurde nicht aufgenommen. Man goß nun die Lösung in überschüssige alkoholische Kalilauge, kochte einige Zeit unter Rückfluß und trieb darauf das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf ab. Aus dem Destillat wurde ein Öl isoliert, das schließlich zum größten Teil bei 163° übergang, der Rest infolge Überhitzung des Gefäßes etwas höher. Die Menge betrug 1.5 g.

Daß der Körper ein aromatischer Kohlenwasserstoff war, ging aus seinen optischen Konstanten hervor.

$d_4^{21.0} = 0.8643$ . —  $n_D = 1.48832$ ,  $n_D = 1.49271$ ,  $n_B = 1.50341$ ,  $n_T = 1.51292$   
bei 20.6°.

	$M_\alpha$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_T - M_\alpha$
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>   <sub>2</sub>	40.03	40.24	—	1.47
Gef. . . . .	40.06	40.36	41.11	41.76

Siedepunkt und spez. Gewicht stimmten für Mesitylen. Als diese Verbindung wurde die Substanz auch durch Umwandlung in das charakteristische Trinitroderivat des Mesitylens erwiesen. Den Schmelz-

punkt unseres Präparats fanden wir allerdings nicht bei 230—232°, wie angegeben, sondern bei 225°, doch schmolz ein Vergleichspräparat aus reinem Mesitylen auch nicht höher.

Greifswald, Chemisches Institut.

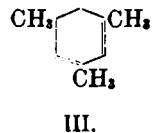
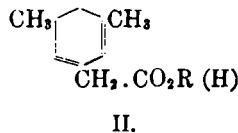
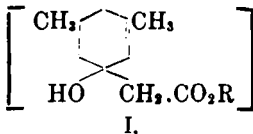
**480. K. Auwers und G. Peters: Über mehrfach ungesättigte hydroaromatische Säuren mit einer semicyclischen Doppelbindung und deren Umwandlungsprodukte.**

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Die Ergebnisse der in der vorhergehenden Mitteilung besprochenen Versuche werden bestätigt und erweitert durch Beobachtungen, die wir an den Kondensationsprodukten von Brom-fettsäureestern mit Cyclohexenonen gemacht haben.

Schon Wallach<sup>1)</sup> und seine Schüler haben sich mit diesen Verbindungen beschäftigt. Da es Wallach bei dieser Arbeit in erster Linie darauf ankam zu prüfen, in welchem Umfange sich die Reformatzky-Saytzeffsche Methode zur Darstellung von Oxy Säuren und ungesättigten Säuren bei hydroaromatischen Ketonen anwenden lasse, stellte er keine eingehendere Untersuchung über die Natur der gewonnenen Produkte an, sondern begnügte sich damit, ihnen diejenigen Formeln zu erteilen, die nach dem damaligen Stande unserer Kenntnisse — vor der genaueren Erforschung der Methenderivate — als die wahrscheinlichsten erschienen. So glaubte Wallach annehmen zu dürfen, daß die aus den Knoevenagelschen Ketonen primär zu erwartenden Oxycarbonsäureester, deren Isolierung damals nicht gelang, sogleich unter Wasserabspaltung in die Ester zweifach ungesättigter Säuren übergehen, die beide Doppelbindungen im Kern enthalten sollten. Aus den freien Säuren sollten dann durch Erhitzen im Rohr auf hohe Temperatur die entsprechenden Cyclohexadiene entstehen.

Beispielsweise wurden für die Produkte aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5 und Brom-essigsäureester folgende Formeln angenommen:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **323**, 135 [1902].