

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.

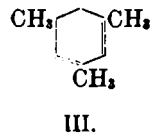
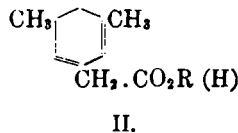
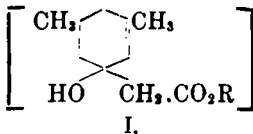
**480. K. Auwers und G. Peters: Über mehrfach ungesättigte hydroaromatische Säuren mit einer semicyclischen Doppelbindung und deren Umwandlungsprodukte.**

(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].

In Wirklichkeit liegen die Dinge anders.

Zunächst ist es möglich, wenigstens manche jener Oxycarbonsäureester darzustellen. So ist es uns gelungen, den 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-ol-5-essigsäureäthylester-5 (I) in reinem Zustande zu gewinnen, wie durch Analyse und optische Untersuchung bewiesen wurde. Allerdings ist dies nur mit Hilfe einer guten Pumpe möglich, denn bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wird bereits aus einem Teil des Esters Wasser abgespalten. Unter einem Druck von 2.5 mm siedet dagegen der Ester konstant und unzersetzt bei 110°.

Aus den Kondensationsprodukten des Brom-propionsäureesters und des Brom-isobuttersäureesters mit dem Keton gelang uns jedoch die Darstellung der reinen Oxyester nicht mehr; wie denn überhaupt die Reaktion mit diesen Estern entsprechend Wallachs Erfahrungen viel weniger einfach verläuft.

Eine glatte Verseifung des erwähnten Oxycarbonsäureesters zur Säure hat sich nicht durchführen lassen, denn einerseits zerfiel bei den Verseifungsversuchen in der Regel ein großer Teil des Esters in Keton und Essigsäureester, andererseits begann die daneben entstandene hydroaromatische Oxysäure sofort Wasser abzuspalten, so daß im günstigsten Fall ein Gemisch von ungesättigter Säure und Oxysäure erhalten wurde.

Um dem Ester der Oxysäure Wasser zu entziehen, kann man verschiedene Mittel benutzen. Starke Ameisensäure wirkt bereits in der Kälte in gewünschter Weise ein, während beim Kochen mit Ameisensäure reichliche Mengen von Dimethyl-cyclohexanon gebildet werden. Kaltes Essigsäureanhydrid greift den Oxyester nicht merklich an, kochendes verwandelt ihn dagegen in den Ester der zweifach ungesättigten Säure, doch ist die Ausbeute schlecht. Phosphorpentoxyd wirkt verschmierend. Am zweckmäßigsten wendet man, wie bei der Darstellung der Cyclohexadiene, Kaliumbisulfat als wasserentziehendes Mittel an.

Bei allen Versuchen erhielten wir, unabhängig von der Arbeitsweise, den gleichen zweifach ungesättigten Ester: ein farbloses Öl, dessen Siedepunkt unter verschiedenen Drucken wie folgt beobachtet wurde.

$$\text{Sdp}_{5.5} = 111-113^{\circ}; \text{Sdp}_{11} = 130-132^{\circ}; \text{Sdp}_{13} = 139^{\circ}; \\ \text{Sdp}_{15} = 145-147^{\circ}.$$

Im Gegensatz zu den meisten mehrfach ungesättigten hydroaromatischen Substanzen ist die Verbindung sehr haltbar und beständig; beispielsweise waren die physikalischen Konstanten eines Präparates, das 4 Wochen gestanden hatte, unverändert; ebenso zeigte ein Präparat,

das 19 Stunden mit verdünnter, alkoholischer Schwefelsäure gekocht worden war, im wesentlichen noch die gleichen Eigenschaften.

Um die Konstitution der Verbindung zu ermitteln, haben wir in erster Linie ihr Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bestimmt.

Folgende Präparate wurden untersucht, die zum Teil aus reinem, zum Teil aus rohem Oxyester dargestellt worden waren.

I. Durch Ameisensäure in der Kälte dargestellt.

II und III. Durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat dargestellt.

IV. Präparat III nach vierwöchigem Stehen.

V. Ein mit Bisulfat hergestelltes Präparat war 19 Stunden mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht worden.

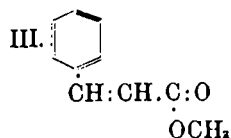
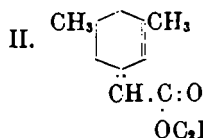
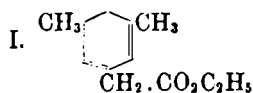
VI. Aus der zugehörigen reinen Säure durch Alkohol und Schwefelsäure regeneriert.

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	0.979	1.511	1.517	+3.48	+3.63	+1.97	+1.79	+1.87	+1.02 = 118%
II	0.978	1.513	1.519	+3.75	+3.91	+2.05	+1.93	+2.02	+1.06 = 123 »
III	0.977	1.512	1.518	+3.68	+3.84	+2.00	+1.90	+1.98	+1.03 = 120 »
IV	0.978	1.511	1.517	+3.60	+3.75	+1.99	+1.86	+1.93	+1.03 = 119 »
V	0.971	1.510	1.516	+3.85	+4.00	+1.94	+1.98	+2.06	+1.00 = 116 »
VI	0.971	1.513	1.519	+4.17	+4.36	+1.95	+2.15	+2.25	+1.01 = 117 »

Die gefundenen Zahlen lassen nicht den geringsten Zweifel an der Struktur des Esters. Würde ihm Formel I zukommen, die eine einfache Konjugation im Ring mit einer zentralen und einer seitlichen Störung enthält, so dürfte sein Brechungs- und Zerstreuungsvermögen nur sehr mäßig erhöht sein. Man würde nach Analogien höchstens

$$E \Sigma_D = + 0.4 - 0.5 \quad \text{und} \quad E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 20 \%$$

zu erwarten haben.



Liegt dagegen in dem Ester die Verbindung II vor mit einem fortlaufenden System von drei konjugierten Doppelbindungen, so sollte er eine sehr starke Exaltation der Refraktion und Dispersion aufweisen, die zahlenmäßig etwa den Werten entsprechen müßte, die man bei den ähnlich gebauten Estern der Zimtsäure (III) gefunden hat. Nun berechnet sich aus den Brühlschen<sup>1)</sup> Beobachtungen für Zimtsäureäthylester

$$E \Sigma_D = + 1.90 \quad \text{und} \quad E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 103 \%$$

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 235, 19 [1886].

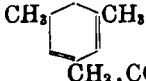
Wie man sieht, ist die Übereinstimmung vortrefflich, zumal wenn man bedenkt, daß vielleicht die semicyclische Doppelbindung unseres Esters, wie in anderen Fällen, die optischen Exaltationen noch etwas steigert.

Der Ester enthält also in seinem Molekül eine semicyclische Doppelbindung und ist als 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methencarbonsäureäthylester-5 zu bezeichnen.

Demgemäß ist auch der zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoff, den Wallach und Böttcher<sup>1)</sup> durch Erhitzen der freien Säure — Schmp. 153—154° (Wallach und Böttcher: 150—152°) — auf höhere Temperatur im Rohr erhielten, nicht das 1.3.5-Trimethyl-cyclohexadien-3.5, sondern das isomere 1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexen-3, das wir in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben haben. Die Identität beider Produkte ergibt sich aus den im experimentellen Teil folgenden Angaben.

Der Nutzen, den die spektrochemische Methode bei Konstitutionsfragen zu leisten vermag, tritt bei dem besprochenen Ester und verwandten Verbindungen noch augenfälliger zu Tage, als bei den Kohlenwasserstoffen der vorhergehenden Arbeit; denn einmal haben die optischen Werte in diesem Falle wegen der Höhe der Exaltationen noch größere Beweiskraft, zweitens aber ist die Feststellung der Konstitution des Esters und der Säure auf chemischem Wege vielleicht noch schwieriger als bei jenen Kohlenwasserstoffen. Bisher ist es uns wenigstens nicht geglückt, diese Aufgabe befriedigend zu lösen, denn es entstanden beispielsweise bei allen Oxydationsversuchen komplizierte Gemische, deren Trennung höchstens bei Verarbeitung großer Quantitäten Ester möglich gewesen wäre. Wir haben daher angesichts der unzweideutigen Ergebnisse der optischen Untersuchung diese Versuche vorläufig abgebrochen, doch soll die Einwirkung von Ozon auf derartige Verbindungen gelegentlich noch näher geprüft werden.

Als chemisches Argument zu Gunsten der neuen Formel für die Säure könnte man vielleicht ihr Verhalten gegen reduzierende Mittel anführen. Schon in der Kälte nimmt nämlich die Substanz bei der Behandlung mit Natriumamalgam leicht und glatt zwei Atome Wasserstoff auf und liefert eine einfach ungesättigte Säure  $C_9H_{16}O_2$ . Von einer hydroaromatischen Säure mit einer Doppelbindung in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl ist dieses Verhalten zu erwarten,

während eine Säure  unter den gleichen Bedingungen  $CH_2 \cdot CO_2H$

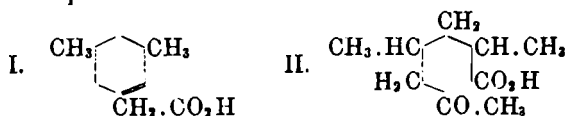
vermutlich weniger leicht reduziert werden würde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 323, 144 [1902].

Das Argument ist jedoch nicht sicher, da neuere Beobachtungen (vergl. die folgende Mitteilung) gelehrt haben, daß unter Umständen auch ein endocyclisches konjugiertes System  $\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}$  leichter Wasserstoff anlagert, als man früher angenommen hat. Nur der Versuch könnte daher über die Reduzierbarkeit einer Säure von jener Formel entscheiden.

Auch kann man aus der Konstitution der hydrierten Säure keinen Rückschluß auf die Struktur der Stammsubstanz ziehen, da beide isomere zweifach ungesättigte Säuren aller Voraussicht nach dasselbe Reduktionsprodukt I liefern werden.

Daß tatsächlich der Verbindung diese Formel zukommt, machte ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat wahrscheinlich, denn es entstand dabei eine einbasische Säure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ , die vermutlich der Formel II entspricht.



Dieser Versuch muß allerdings noch mit größeren Mengen von Substanz wiederholt werden.

Die 1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-essigsäure-5 ist ein farbloses Öl, das unter einem Druck von 22 mm bei 162—163° siedete.

Lagert man an die Säure vom Schmp. 153—154° ein Molekül Brom an und trägt das entstandene Produkt in Sodalösung ein, so entsteht in guter Ausbeute die bereits bekannte *sym.* Xyl-yl-essigsäure oder 1.3-Dimethyl-phenyl-essigsäure-5. Diese Reaktion entspricht der Umwandlung des Dimethyl-methen-cyclohexens in Mesitylen (vergl. die vorhergehende Abhandlung, S. 3093). Beide Prozesse beweisen von neuem, mit welcher Leichtigkeit sich hydroaromatische Substanzen mit drei Doppelbindungen in die isomeren Benzolderivate umlagern.

Einige Versuche über die höheren Bromierungsprodukte der Säure und ihres Esters sind noch nicht zu Ende geführt worden.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen verläuft somit die Wasserabspaltung bei den Cyclohexenol-fettsäureestern mit benachbarter Doppelbindung in derselben Weise wie bei den entsprechenden Cyclohexenolen, indem in beiden Fällen primär überwiegend Verbindungen mit einer endocyclisch-semicyclischen Konjugation gebildet werden. Dieses Verhalten der Säurederivate steht ebenfalls in einem gewissen Gegensatz zu dem der gesättigten cyclischen Oxycarbonsäuren und ihrer Ester, denn bei diesen Substanzen entstehen nach den Forschungen von Wallach je nach der Wahl des Ausgangsmaterials

und des wasserabspaltenden Mittels bald endocyclische, bald semicyclische Doppelbindungen.

Ob nicht auch bei den von uns untersuchten Estern untergeordnet die Isomeren mit endocyclischer Konjugation entstehen, ist eine Frage, die noch geprüft werden muß. Die Säure (153—154°) wird bei der Verseifung des zunächst entstandenen Esters nicht in quantitativer Ausbeute gewonnen; vielmehr bleibt beim Umkrystallisieren der Säure schließlich eine gewisse Menge eines Sirups zurück, in dem vielleicht eine isomere Säure enthalten sein könnte. Doch könnte diese Beimengung auch aus Xylol-essigsäure bestehen, die sich durch Oxydation eines Teils der hydroaromatischen Säure gebildet haben könnte. Beispielsweise wurden kleine Mengen dieser Säure erhalten, als der ungesättigte Oxycarbonsäureester mit Ameisensäure gekocht worden war.

Auf jeden Fall können aber Beimengungen in dem aus Dimethylcyclohexanon und Bromessigester gewonnenen zweifach ungesättigten Ester nur in sehr geringer Menge enthalten sein, da Dichte und Brechungsindices des ursprünglichen Produkts nur wenig von den Konstanten des sicher einheitlichen Präparats abweichen, das aus reiner Säure (153—154°) dargestellt worden war.

Anders steht es mit dem Kondensationsprodukt von Dimethylcyclohexanon mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureester. Schon der Siedepunkt dieses Produkts war wenig scharf, und bei seiner Verseifung entstand ein schwer zu trennendes Gemisch verschiedener Säuren, aus dem schließlich zwei Verbindungen isoliert wurden, die sich in ihren Eigenschaften ähnlich waren und bei 97° und 123° schmolzen. In welchem Verhältnis diese Substanzen zu einander stehen, ist noch nicht festgestellt worden. Es soll daher über diese homologen Säuren und Ester erst später berichtet werden.

Bemerkenswert ist die große Beständigkeit der Säure (153—154°) und ihres Esters. Alle Versuche, diese Substanzen in isomere Verbindungen mit zwei Doppelbindungen im Ring überzuführen, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Auch Versuche zur direkten Darstellung dieser Isomeren haben vorläufig regelmäßig die Körper mit semicyclischer Doppelbindung geliefert. Man kann daraus schließen, daß ein System von drei fortlaufenden Doppelbindungen einen relativ hohen Grad von Stabilität besitzt. Die Versuche zur Gewinnung der isomeren Verbindungen sollen fortgesetzt werden, denn ein direkter Vergleich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, namentlich auch ihrer Verbrennungswärmen, würde von Interesse sein.

Einstweilen haben wir noch den Dimethylcyclohexen-methencarbonsäureäthylester nach der Grignardschen Methode in einen Alkohol und diesen in einen Kohlenwasserstoff verwandelt, um

weitere Beweise für die angenommene Struktur des Esters zu erbringen und gleichzeitig die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode der Konstitutionsbestimmung an einigen weiteren Körpern darzutun.

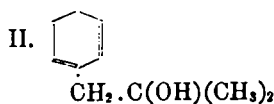
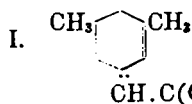
Der Alkohol wurde aus 1 Mol.-Gew. Ester und 2 Mol.-Gew. Magnesiumjodmethyl in der üblichen Weise dargestellt.

Seine Reinigung bot Schwierigkeiten, da er schon bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum mitunter Wasser abzuspalten begann und auch beim Übertreiben mit Wasserdampf anscheinend eine geringe Zersetzung erlitt. Es wurde daher ein Präparat (I) ganz in der Kälte hergestellt, indem man durch die ätherische Lösung des Rohproduktes so lange einen Luftstrom saugte, bis aller Äther verdunstet war und der Brechungswinkel des Rückstandes sich nicht mehr änderte. Als mögliche Verunreinigungen kommen für dieses Produkt kleine Mengen unveränderten Esters und eines ungesättigten Ketons in Betracht.

Zum Vergleich führen wir daneben die optischen Werte eines Präparats (II) an, das mit Wasserdampf übergetrieben und dann einmal in einem guten Vakuum destilliert worden war; es kann etwas Kohlenwasserstoff enthalten haben. Die Beimengungen des ersten Präparates würden die Molrefraktion erniedrigen, die des zweiten sie erhöhen.

Nr.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_D^{20}$	Exaltation für					
				$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$	$\mathcal{E}_\alpha$	$\mathcal{E}_D$	$\mathcal{E}_\gamma - \mathcal{E}_\alpha$
I	0.934	1.506	1.510	+1.71	+1.80	—	+0.95	+1.00	—
II	0.922	1.503	1.508	+2.22	+2.31	+0.80	+1.23	+1.28	+0.44=48%

Danach besitzt der Alkohol ähnliche optische Exaltationen wie die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Kohlenwasserstoffe. Daraus folgt mit Sicherheit, daß ihm die Formel I zukommt, denn bei einem Körper von der Formel II würde die Molrefraktion nur wenig, und die Moldispersion auch nur mäßig über das Normale erhöht sein.



Die Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol geht sehr leicht vor sich, aber der entstehende dreifach ungesättigte Kohlenwasserstoff ist so empfindlich gegen äußere Einflüsse, namentlich auch gegen höhere Temperatur, daß er schwer in ganz reinem Zustand zu gewinnen ist, zumal auch der Reinheitsgrad des zu seiner Herstellung verwendeten Alkohols von Bedeutung ist. Am besten gelingt die Dar-

stellung, wenn man ein Gemisch von möglichst reinem tertiären Alkohol und Kaliumbisulfat unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom erhitzt, den übergegangenen Kohlenwasserstoff mit Chlorcalcium trocknet und nochmals über Natrium im Vakuum destilliert.

Um zu zeigen, wie sehr die molekulare und spezifische Refraktion und Dispersion derartiger leicht veränderlicher Körper von ihrer Behandlung während oder nach der Darstellung abhängt, stellen wir im Folgenden die Werte für die Dichte und die optischen Konstanten einer Reihe der von uns untersuchten Präparate zusammen. Ein Teil dieser Proben war absichtlich höher erhitzt worden, damit der Einfluß höherer Temperatur auf den Körper festgestellt werden konnte.

I. Roher tertiärer Alkohol wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert und der entstandene Kohlenwasserstoff darauf im Vakuum im Wasserstoffstrom rektifiziert (a und b sind zwei Fraktionen).

II. Ein reines Präparat des Kohlenwasserstoffs war im Rohr auf 200° erhitzt worden.

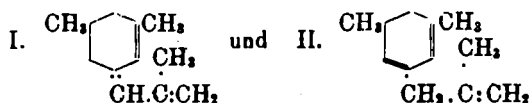
III. Tertiärer Alkohol, der durch unzersetzten ungesättigten Ester verunreinigt war, wurde mit Kaliumbisulfat unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom zersetzt.

IV. Wie III, aber aus einer reineren Probe Alkohol.

V. Wie III, doch aus besonders reinem Material mit aller Vorsicht dargestellt. Der Kohlenwasserstoff wurde einmal im Vakuum über Natrium rektifiziert.

Nr.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_D^{20}$	Exaltation für					
				$M_a$	$M_f$	$M_f - M_a$	$\Sigma_a$	$\Sigma_f$	$\Sigma_f - \Sigma_a$
I {a	0.849	1.487	1.490	+1.12	+1.21	+0.45	+0.70	+0.75	+0.28=25%
I {b	0.863	1.500	1.504	+1.51	+1.63	+0.67	+0.93	+1.01	+0.41=37%
II	0.862	1.495	1.503	+1.17	+1.52	+0.49	+0.78	+0.94	+0.30=27%
III	0.861	1.508	1.513	+2.33	+2.56	+1.31	+1.44	+1.58	+0.81=72%
IV	0.867	1.516	1.522	+2.76	+3.01	+1.68	+1.70	+1.86	+1.04=93%
V	0.864	1.518	1.533	+2.02	+3.28	+1.68	+1.66	+2.02	+1.04=93%

Je nach der Konstitution, die man der zweifach ungesättigten Säure (153—154°) und ihrem Ester beilegt, kommen für den Kohlenwasserstoff die beiden Formeln

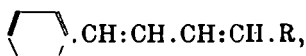


in Frage. Wieder ist die Wahl nicht zweifelhaft. Eine Substanz II müßte in optischer Beziehung dem schwach exaltierten  $\alpha$ -Phellandren ähnlich sein, da die isolierte dritte Doppelbindung optisch keinen Ein-



fluß ausüben kann. Eine Verbindung I dagegen wäre etwa mit den Gliedern der Phenylbutadien-Gruppe zu vergleichen und läßt starke, optische Anomalien erwarten.

Der zahlenmäßige Betrag läßt sich zurzeit nur annähernd voraussagen. Für Phenylbutadien ohne eine Störung in der exocyclischen Konjugation, also für Körper von dem allgemeinen Schema



berechnen sich aus den Klageschen Beobachtungen<sup>1)</sup> für die Exaltationen im Mittel etwa die Werte

$$E \Sigma_{\alpha} = + 3.0 \qquad E \Sigma_{\text{D}} = + 3.3 \qquad E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha} = 130 \text{ } \%$$

Eine zentrale Störung in der seitenständigen Konjugation, wie sie bei unserem Kohlenwasserstoff vorhanden ist, wird diese Werte vermutlich stark herabdrücken. Leider liegt bis jetzt nur eine einzige Bestimmung von einem derartigen Körper vor: am Phenyl-methyl-pentadien,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}_3$ , fand Klages<sup>2)</sup> für  $M_{\text{D}}$  einen Wert, aus dem sich  $E \Sigma_{\text{D}} = + 1.16$  berechnet. Diese Zahl erscheint etwas niedrig, denn nach Analogien würde man einen Wert von etwa  $+ 1.5$  erwarten dürfen<sup>3)</sup>. Berücksichtigt man weiter, daß vermutlich bei unserem hydroaromatischen Körper die optischen Exaltationen infolge der vorhandenen semicyclischen Doppelbindung etwas höher sein werden, als bei den entsprechenden Phenylbutadien-Derivaten, so passen sich die von uns an den besseren Präparaten gefundenen Werte —  $E \Sigma_{\text{D}} = + 1.8 - 2.0$  — gut den bekannten Gesetzmäßigkeiten an.

Auf jeden Fall ergeben die optischen Bestimmungen fraglos, daß der Kohlenwasserstoff als 1.3-Dimethyl-5-[ $\beta$ -methylenpropen]-cyclohexen-3 und nicht als die Verbindung II aufzufassen ist.

Als dreifach ungesättigter hydroaromatischer Körper sollte die Substanz sich leicht in ein Benzolderivat verwandeln lassen. Viel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1768 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 2593 [1906].

<sup>3)</sup> Nachtrag bei der Korrektur: Nach gefälliger Mitteilung von Hrn. Klages ist das Phenyl-methyl-pentadien schwer rein darzustellen, und das untersuchte Präparat daher vermutlich nicht ganz rein gewesen.

Ferner teilt mir Hr. Klages freundlichst mit, daß er seinerzeit auch das 1-Phenyl-3-methyl-butadien-1,3,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_3$ , das anscheinend leichter rein zu gewinnen ist, optisch untersucht hat (vgl. Lank, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1902). An dem Präparat wurden nach Klages folgende Konstanten bestimmt:

$Sp_{13.5} = 105^\circ$ ;  $Sp_{16.5} = 117^\circ$ . — Schmp. =  $28^\circ$ . —  $d_4^{16} = 0.940$ . —  $n_{\text{D}}^{16} = 1.5766$ .

Daraus berechnet sich für  $\Sigma_{\text{D}}$  eine Exaltation von  $+ 1.46$ , was genau mit der oben gemachten Schätzung übereinstimmt.

K. A.

leicht ist die starke Abnahme des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens, die der Körper bei höherer Temperatur erleidet, zum Teil auf einen solchen Isomerisierungsprozeß zurückzuführen. Eine glatte Umlagerung ist uns vorläufig noch nicht gelungen; denn während beispielsweise die Klages-Rupeschen Menthatriene durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Eisessig leicht in die isomeren Benzolderivate übergeführt werden können, wurde unser Kohlenwasserstoff bei der gleichen Behandlung so gut wie vollständig in ein hochsiedendes Polymerisationsprodukt verwandelt.

Diese Umlagerungsversuche sollen noch fortgesetzt und auch mit ähnlichen Substanzen ausgeführt werden, da es auch in diesem Falle von Interesse sein würde, den Energieinhalt der isomeren Verbindungen durch Bestimmung ihrer Verbrennungswärmen festzustellen.

#### Experimentelles.

##### 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-ol-5-essigsäureäthylester-5.

Wallach und Böttcher <sup>1)</sup> haben die Kondensation des Dimethylcyclohexenons mit Bromessigester durch Zink noch ohne ein Verdünnungsmittel ausgeführt, da Wallach erst später fand, daß Zusatz von Benzol bei diesen Reaktionen im allgemeinen vorteilhaft ist.

Wir arbeiteten nach dem verbesserten Verfahren <sup>2)</sup>, indem wir beispielsweise 25 g Keton, 34 g Bromessigsäureäthylester, 13.2 g Zink und 125 g Benzol zusammengaben und das Gemisch vorsichtig bis zum Eintritt der lebhaften Reaktion erwärmten. Nachdem diese vorüber war, wurde das Gemisch noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, dann auf Eis gegossen und mit eiskalter, zehnpromzentiger Schwefelsäure versetzt. Die benzolische — mit etwas Äther verdünnte — Schicht schüttelte man mehrfach mit Wasser, trocknete sie nach Möglichkeit über Natriumsulfat und saugte dann in einem lauwarmen Bade das Benzol und den Äther unter vermindertem Druck ab. Das zurückbleibende Öl wurde schließlich zweimal mit Hilfe einer Geryck-Pumpe rektifiziert.

Die allergrößte Menge ging als farbloses, dickflüssiges Öl unter einem Druck von 2.5 mm bei 110° konstant über. Als bei einem anderen Versuch der Druck auf 4—5 mm und die Siedetemperatur auf 123° stiegen, fand während der Destillation bereits merkliche Wasserabspaltung statt.

0.1900 g Subst.: 0.4737 g CO<sub>2</sub>, 0.1598 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.9, H 9.4.

Gef. • 68.0, • 9.4.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 328, 138 ff. [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Wallach, Ann. d. Chem. 347, 328 [1906].

$$d_4^{16.8} = 1.0126. \quad - \quad n_a = 1.46857, \quad n_D = 1.47133, \quad n_p = 1.47829,$$

$$n_\gamma = 1.48411 \text{ bei } 17.6^\circ.$$

	$M_a$	$M_D$	$M_p$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$	57.77	58.23	—	—	1.54
Gef.	58.35	58.65	59.39	60.00	1.65
EM	+ 0.58	+ 0.42	—	—	+ 0.11
E $\mathcal{L}$	+ 0.27	+ 0.20	—	—	+ 0.05

Daß die zu dem Ester gehörige Säure nicht gewonnen werden konnte, wurde schon in der Einleitung gesagt. Aus dem Umstande, daß selbst bei Verseifungsversuchen, die ganz in der Kälte durchgeführt wurden, zweifach ungesättigte Säure entstand, ist zu schließen, daß die freie Dimethyl-cyclohexenol-essigsäure wesentlich leichter Wasser abspaltet als ihre Ester.

### 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methencarbonsäure-äthylester-5.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde in der Regel der rohe, von Benzol und Äther befreite, Oxyester verwendet.

Von den Präparaten, die wir in großer Zahl darstellten, seien die folgenden erwähnt:

I. 10 g Oxyester wurden mit 50 g 98-prozentiger Ameisensäure übergossen. Es entstand unter freiwilliger Erwärmung eine klare, gelbe Lösung, die nach 4 Stunden in Wasser gegossen wurde. Man nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, befreite es durch Schütteln mit Soda von Ameisensäure und fraktionierte es nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers im Vakuum. Das Produkt ging inkonstant über, und es konnten nur etwa 2.5 ccm einer Fraktion vom Sdp.  $111^\circ$  (5.5 mm) gewonnen werden, die sich bei der optischen Untersuchung als annähernd reiner Ester erwies (I).

Da die Vorläufe stark nach Dimethylcyclohexenon rochen, war zu vermuten, daß die Ameisensäure bereits in der Kälte einen Teil des Oxyesters unter Bildung dieses Ketons gespalten habe. Die Vorläufe wurden daher 2 Stunden mit Ameisensäure auf dem Wasserbade erhitzt. Das nunmehr entstandene Produkt war frei von zweifach ungesättigtem Ester und bestand zum Teil aus dem genannten Keton, doch waren noch andere Substanzen beigemischt.

II und III. Oxyester wurde mit dem doppelten Gewicht frisch geschmolzenen, fein gepulverten Kaliumbisulfats im Ölbad 2–3 Stunden auf  $160$ – $170^\circ$  erhitzt und das Reaktionsprodukt alsdann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach mehrfacher fraktionierter Destillation im Vakuum wurde im ersten Falle eine Hauptfraktion erhalten, die unter einem Druck von 12–13 mm konstant bei  $139^\circ$  übergang; im zweiten siedete das reine Reaktionsprodukt bei  $130$ – $132^\circ$  unter 11–11.5 mm Druck.

Von diesem Präparat wurde eine Analyse ausgeführt.

0.1661 g Sbst.: 0.4514 g  $CO_2$ , 0.1394 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_2$ . Ber. C 74.2, H 9.3.

Gef. » 74.1, » 9.4.

Die Ausbeute an ganz reiner Substanz betrug in beiden Fällen etwa die Hälfte vom Gewicht des Oxyesters, doch enthielten auch die Vorläufe noch viel von dem Ester und konnten beispielsweise zur Darstellung der freien Säure verwendet werden. Bei späteren Versuchen sind zum Teil bessere Ausbeuten erzielt worden, doch blieben sie stets erheblich hinter der theoretischen zurück. Die Ursache liegt darin, daß auch bei dieser Art der Wasserentziehung ein Teil des Esters in Keton und Essigester zerfällt, denn es trat regelmäßig starker Geruch nach Essigester auf, und die Vorläufe enthielten Dimethylcyclohexanon.

IV. Das Präparat III wurde nach 4 Wochen ohne weitere Behandlung nochmals optisch untersucht.

V. 5 g reiner, zweifach ungesättigter Ester wurden mit 50 g Alkohol und 5 g konzentrierter Schwefelsäure 19 Stunden gekocht. Der größte Teil des in üblicher Weise isolierten Reaktionsproduktes ging bei einmaliger Destillation unter einem Druck von 11 mm von 130,5–135,5° über. Es war etwas freie Säure entstanden.

VI. 10 g Säure (153–154°) wurden 2½ Stunden mit 100 g absolutem Alkohol und 10 g konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Man destillierte darauf den Alkohol zum größten Teil ab, goß den Rückstand in Wasser, isolierte das Öl und rektifizierte es im Vakuum. Bei der ersten Destillation gingen ungefähr ⅓ der Gesamtmenge unter 15 mm Druck von 140–148° über, das letzte Fünftel blieb als zäher, hochsiedender Rückstand im Kolben zurück. Von dem Übergegangenen wurde die Fraktion 145–147° optisch untersucht und verseift (vgl. unten).

Das von Wallach und Böttcher untersuchte Präparat siedete bei 136–137° unter 18 mm Druck.

I.  $d_4^{15.5} = 0.9827$ . —  $n_a = 1.51262$ ,  $n_D = 1.51850$ ,  $n_\beta = 1.53482$ ,  
 $n_\gamma = 1.55050$  bei 16.2°.

II.  $d_4^{17.9} = 0.9795$ . —  $n_a = 1.51335$ ,  $n_D = 1.51932$ ,  $n_\beta = 1.53590$ ,  
 $n_\gamma = 1.55197$  bei 18.8°.

III.  $d_4^{18.0} = 0.9787$ . —  $n_a = 1.51280$ ,  $n_D = 1.51868$ ,  $n_\beta = 1.53501$ ,  
 $n_\gamma = 1.55085$  bei 17.6°.

VI.  $d_4^{16.0} = 0.9811$ . —  $n_a = 1.51316$ ,  $n_D = 1.51904$ ,  $n_\beta = 1.53544$ ,  
 $n_\gamma = 1.55127$  bei 16.1°.

V.  $d_4^{15.2} = 0.9748$ . —  $n_a = 1.51244$ ,  $n_D = 1.51822$ ,  $n_\beta = 1.53420$ ,  
 $n_\gamma = 1.54971$  bei 14.2°.

VI.  $d_4^{20.9} = 0.9701$ . —  $n_a = 1.51237$ ,  $n_D = 1.51848$ ,  $n_\beta = 1.53424$ ,  
 $n_\gamma = 1.54950$  bei 20.6°.

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_2$ $\overline{V}$	55.89	56.31	—	—	1.67
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \\ \text{IV.} \\ \text{V.} \\ \text{VI.} \end{array} \right.$	I. 59.37	59.94	61.51	63.01	3.64
	II. 59.64	60.22	61.83	63.36	3.72
	III. 59.57	60.15	61.73	63.24	3.67
	IV. 59.49	60.06	61.64	63.15	3.66
	V. 59.74	60.31	61.86	63.35	3.61
	VI. 60.06	60.67	62.21	63.68	3.62

Präparat VI war, wie nach seiner Darstellung zu erwarten, am reinsten, denn es lieferte bei der Verseifung eine Säure, die schon im rohen Zustand den richtigen Schmelzpunkt besaß, während die aus den anderen Esterproben gewonnenen Säurepräparate hierzu erst umkrystallisiert werden mußten.

### *1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methencarbonsäure-5.*

Zur Verseifung wurde der Ester mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung 3 Stunden gekocht; in der Kälte verlief die Verseifung sehr langsam. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei in der Regel gelbrot; als dagegen der aus reiner Säure hergestellte Ester verseift wurde, trat nur eine gelbliche Färbung auf.

Die rohe Säure schied sich beim Ansäuern in gelblichen Flocken aus und pflegte gegen  $130^\circ$  zu schmelzen. Einmalige Krystallisation aus Methylalkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf  $152-153^\circ$ . Ein noch vorteilhafteres Krystallisationsmittel ist Ligroin, da sich die Säure beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet. Der Schmelzpunkt dieser, meist etwas gelblich gefärbten, Präparate lag in der Regel bei  $151-152^\circ$ . In reinstem Zustand schmilzt die Säure bei  $153-154^\circ$ .

Aus den Mutterlaugen konnten bisher nur kleine Mengen der gleichen Säure isoliert werden.

Versuche, die Säure durch andauerndes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder 20-prozentiger Natronlauge in eine andere Substanz überzuführen, hatten keinen Erfolg. Stärkere, 50-prozentige, Schwefelsäure spaltete beim Kochen Kohlendioxyd aus der Säure ab.

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

$4 \times 5$  g ganz reiner Säure erhitzte man 5 Stunden im Rohr auf  $200^\circ$  und arbeitete das Reaktionsprodukt nach den Angaben von Wallach und Böttcher auf. Es wurden etwa 8 ccm Kohlenwasserstoff gewonnen, der bei der ersten Destillation von  $148-158^\circ$  (756 mm) überging. Bei der zweiten Destillation siedete die Hauptmenge

unter dem gleichen Druck bei 149—152° (I), ein kleinerer Teil von 152—157° (II). Beide Fraktionen wurden optisch untersucht.

Wallachs Präparat siedete bei 147° und hatte das spez. Gewicht  $d_{18}^{18} = 0.826$ .

I.  $d_4^{21.5} = 0.8221$ . —  $n_a = 1.46887$ ,  $n_D = 1.47262$ ,  $n_\beta = 1.48245$ ,  $n_\gamma = 1.49127$  bei 21.7°.

II.  $d_4^{21.7} = 0.8276$ . —  $n_a = 1.47839$ ,  $n_D = 1.47742$ ,  $n_\beta = 1.48761$ ,  $n_\gamma = 1.49661$  bei 21.6°.

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$	
Ber. für $C_9H_{14}$	40.40	40.64	—	—	1.32	
Gef. { I. . .	41.86	41.65	42.39	43.05	1.69	
II. . .	41.41	41.72	42.47	43.14	1.73	
EM (im Mittel)	+0.99	+1.05	—	—	+0.39	} 30%.
ES ( „ „ )	+0.81	+0.86	—	—	+0.32	

Die optischen Exaltationen deuten darauf hin, daß das Präparat zum größten Teil aus dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoff mit semicyclischer Doppelbindung bestand, der normalerweise aus der Säure entstehen mußte; jedoch enthielt das Produkt vermutlich Beimengungen eines Isomeren oder Polymeren.

*1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-essigsäure-5.*

In eine Lösung von 20 g Säure (153—154°) in 2-prozentiger Natronlauge wurden bei Zimmertemperatur unter stetem Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd 700 g 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-prozentiges Natriumamalgam im Laufe von 2—3 Tagen eingetragen. Man säuerte mit Schwefelsäure an, schüttelte die Flüssigkeit wiederholt mit Äther durch, trocknete den ätherischen Auszug über Chlorcalcium und verjagte den Äther. Es hinterblieb ein dickliches Öl, das unter 22 mm Druck bei 162—163° farblos überging. Unter 16.5 mm Druck siedete die Säure bei 154—155°.

0.2074 g Sbst.: 0.5454 g CO<sub>2</sub>, 0.1789 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.4, H 9.5.

Gef. „ 71.7, „ 9.6.

$d_4^{20.1} = 0.9947$ . —  $n_a = 1.47428$ ,  $n_D = 1.47731$ ,  $n_\beta = 1.48449$ ,  $n_\gamma = 1.49068$  bei 20.3°.

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$	
Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	46.97	47.34	—	—	1.30	
Gef. . . . .	47.53	47.79	48.40	48.93	1.40	
EM . . . . .	+0.56	+0.45	—	—	+0.10	} 8%.
ES . . . . .	+0.33	+0.27	—	—	+0.06	

4.3 g Säure wurden in eiskalter Sodalösung unter Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd so lange mit 2-prozentiger Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die rote Farbe bestehen blieb. Aus dem in üblicher Weise aufgearbeiteten Reaktionsgemisch wurde schließlich eine ölige Säure isoliert, die stark nach Essigsäure roch. Man ließ sie im Vakuum einige Tage über Kalk stehen, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war, und verwandelte sie dann in ihr Silbersalz, das im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet und dann analysiert wurde.

0.0934 g Sbst.: 0.1337 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O, 0.0347 g Ag.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. C 38.7, H 5.4, Ag 38.7.

Gef. > 39.0, > 5.2, > 37.2.

Die nähere Untersuchung der Säure steht noch aus.

*Überführung der Säure (154—155°) in 1.3-Xylyl-essigsäure-5.*

Eine Lösung von 10 g Säure in Chloroform wurde unter Eiskühlung allmählich mit 9.65 g Brom, gelöst in etwa 30 ccm Chloroform, versetzt. Obwohl das Brom verbraucht wurde, färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler und entwickelte gegen Schluß der Operation ein wenig Bromwasserstoff. Nach dem Absaugen des Chloroforms, wobei gleichfalls Bromwasserstoff abgegeben wurde, hinterließ eine dunkle krystallinische Masse, die man mit niedrig siedendem Petroläther verrieb. Das Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten blättrige Krystalle, die mit einem gelben Öl durchtränkt waren und auf Ton rein weiß wurden. Sie erwiesen sich identisch mit einer Säure vom Schmp. 101°, die bereits früher in kleiner Menge beim Kochen des zweifach ungesättigten Esters mit Ameisensäure erhalten worden war.

Die schmutzig braune Masse, die nicht in den Petroläther hineingegangen war, wurde in Sodalösung eingetragen. Beim Ansäuern fiel eine weiße, gut krystallisierte Substanz aus, die nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung bei 99—100° schmolz, halogenfrei war und sich identisch erwies mit der eben erwähnten Säure.

Da die Verbindung den Charakter einer aromatischen Säure besaß, war kein Zweifel, daß in ihr die 1.3-Xylyl-essigsäure-5 vorlag, die bereits nach verschiedenen Methoden dargestellt worden ist. Ihr Schmelzpunkt wird von Wispek<sup>1)</sup>, der die Säure eingehend untersuchte, im Einklang mit unseren Beobachtungen zu 100° angegeben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1578 [1883].

*semicycl.-1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-trimethylcarbinol.*

Zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Magnesiumjodmethyl in reichlich Äther ließ man im Laufe einer Stunde unter Umschütteln und Eiskühlung 1 Mol.-Gew. des zweifach ungesättigten Esters tropfen. Das Ganze blieb dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen.

Wurde zu einer solchen Lösung Wasser gegossen, so war die Wärmeentwicklung so stark, daß der tertiäre Alkohol sofort Wasser abspaltete. Man zersetzte daher in der Folge diese Reaktionsprodukte durch allmähliches Eintragen in eiskalte Salmiaklösung, trocknete die ätherische Schicht über Natriumsulfat und saugte den Äther bei Zimmertemperatur ab.

Ein Präparat, das auf diese Weise hergestellt worden war und bei weiterem Durchsaugen von Luft seinen Brechungswinkel nicht mehr änderte, also frei von Äther war, besaß die unter I verzeichneten Konstanten. Es konnte möglicherweise unveränderten Ester oder etwas Keton beigemischt enthalten. Es war so stark gefärbt, daß die Linie  $H_{\gamma}$  nicht gemessen werden konnte.

Ein anderes Präparat (II) ging nach dem Übertreiben mit Wasserdampf bei der Destillation unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom anscheinend unzersetzt über, denn nach einem geringen Vorlauf siedete die Hauptmenge von 127—132° (20 mm), und bei der zweiten Fraktionierung ging fast alles konstant bei 125—126° (18 mm) über. Ob nicht trotzdem etwas Kohlenwasserstoff bei der Destillation entstanden war, kann nicht gesagt werden, da leider verabsäumt wurde, das Präparat zu analysieren.

I.  $d_4^{20.5} = 0.9331$ . —  $n_D = 1.50568$ ,  $n_D = 1.51027$ ,  $n_B = 1.52168$  bei 20.2°.

II.  $d_4^{19.8} = 0.9220$ . —  $n_D = 1.50290$ ,  $n_D = 1.50747$ ,  $n_B = 1.51853$  bei 21.2°.

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta}$	$M_{\gamma}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_{12}H_{20}O\sqrt{3}$ .	55.62	55.97	—	—	1.67
Gef. { I. . . . .	57.33	57.77	58.86	—	—
II. . . . .	57.84	58.28	59.35	60.31	2.47

*1.3-Dimethyl-5-[ $\beta$ -methylenepropen-]-cyclohexen-3.*

Über die Darstellung der optisch untersuchten Präparate ist Folgendes zu bemerken:

I. Der tertiäre Alkohol (6 g) wurde im Wasserstoffstrom unter gewöhnlichem Druck destilliert. Nachdem Wasser und ein Gemisch von Wasser und Kohlenwasserstoff übergegangen waren, siedete die Hauptmenge der Reaktionsprodukte von 205—225°. Im Kolben blieb ein Rückstand von etwa 1,5 cm. Bei der folgenden Destillation im Vakuum über Natrium, gleichfalls in Wasserstoff, ging unter einem Druck von 24 mm etwa ein Drittel (a) von 106—112°, die Hälfte (b) bei 112—113° über; ein kleiner Rest blieb zurück.

II. 7 g reiner dreifach ungesättigter Kohlenwasserstoff wurden in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr 5 Stunden auf 200° erhitzt. Bei der unter den üblichen Bedingungen durchgeführten Destillation ging unter einem Druck, der zwischen 20 und 24 mm schwankte, leidlich konstant eine Fraktion von 108—113° über; ungefähr die Hälfte des angewandten Materials blieb als hochsiedender Rückstand im Kolben zurück.



III—V. Diese Präparate wurden durch Erhitzen gleicher Mengen von tertiärem Alkohol und Kaliumbisulfat im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck gewonnen. Die Rohprodukte wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium über Natrium destilliert.

Präparat III, bei dem das Ausgangsmaterial nicht ganz frei von unzersetztem Ester gewesen war, siedete der Hauptsache nach unter 20 mm Druck bei 105—108°; Präparat IV, aus reinem Material dargestellt, bei 105.5—107° unter 18 mm Druck.

Zur Darstellung von Präparat V wurde besonders reiner Alkohol (6 g) verwendet. Die Hauptmenge des Rohproduktes (4 ccm) ging bei der Rektifikation über Natrium bei 103—106° (17 mm) über. Diese Probe wurde optisch untersucht und — nach nochmaliger Destillation — analysiert.

0.1548 g Sbst.: 0.5033 g CO<sub>2</sub>, 0.1558 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 88.9, H 11.1.

Gef. » 88.7, » 11.3.

- Ia.  $d_4^{21.0} = 0.8480$ . —  $n_a = 1.48546$ ,  $n_D = 1.48968$ ,  $n_B = 1.49985$ ,  $n_T = 1.50920$   
bei 21.5°.
- Ib.  $d_4^{20.7} = 0.8623$ . —  $n_a = 1.49917$ ,  $n_D = 1.50375$ ,  $n_B = 1.51539$ ,  $n_T = 1.52584$   
bei 21.4°.
- II.  $d_4^{19.8} = 0.8617$ . —  $n_a = 1.49525$ ,  $n_D = 1.50233$ ,  $n_B = 1.51370$ ,  $n_T = 1.51991$   
bei 20.3°.
- III.  $d_4^{19.6} = 0.8615$ . —  $n_a = 1.50773$ ,  $n_D = 1.51352$ ,  $n_B = 1.52783$ ,  $n_T = 1.54162$   
bei 19.7°.
- IV.  $d_4^{23.7} = 0.8636$ . —  $n_a = 1.51408$ ,  $n_D = 1.52005$ ,  $n_B = 1.53635$ ,  $n_T = 1.55226$   
bei 23.5°.
- V.  $d_4^{22.2} = 0.8619$ . —  $n_a = 1.51543$ ,  $n_D = 1.52159$ ,  $n_B = 1.53781$ ,  $n_T = 1.55360$   
bei 22.3°.

		M <sub>a</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>B</sub>	M <sub>T</sub>	M <sub>T</sub> - M <sub>a</sub>	
Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>   $\bar{3}$		53.74	54.05	—	—	1.81	
Gef.	I. {	a	54.86	55.26	56.23	57.12	2.26
		b	55.25	55.68	56.76	57.73	2.48
	II.	54.91	55.57	56.63	57.21	2.30	
	III.	56.07	56.61	57.93	59.19	3.12	
	IV.	56.50	57.06	58.55	59.99	3.49	
	V.	56.76	57.33	58.82	60.25	3.49	

Ob die bei höherer Temperatur dargestellten Präparate, die viel zu kleine optische Exaltationen besitzen, zum Teil aus dem isomeren Benzolderivat bestehen, soll noch festgestellt werden. Ebenso soll der hydroaromatische Kohlenwasserstoff noch weiter untersucht werden.

Greifswald, Chemisches Institut.