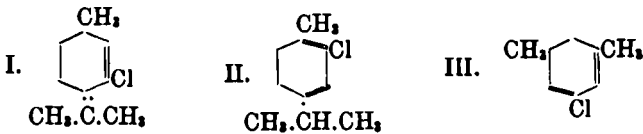


481. K. Auwers und G. Peters: Über die Reduzierbarkeit von Systemen konjugierter Äthylenbindungen in hydroaromatischen Substanzen.

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat der eine von uns mitgeteilt, daß das Chlor-isoterpinolen (I) durch naszierenden Wasserstoff leicht in ein Gemisch isomerer Menthene verwandelt wird, während Semmler unter gleichen Versuchsbedingungen das Chlor-carvenen (II) ohne Anlagerung von Wasserstoff in das zugehörige Hexadien überführen konnte.



Man konnte geneigt sein, den Unterschied in dem Verhalten der beiden isomeren Substanzen auf den ungleichen Charakter ihrer Konjugationen zurückzuführen. Um hierüber Klarheit zu erhalten, haben wir Versuche über die Reduzierbarkeit hydroaromatischer Verbindungen mit verschiedenen konjugierten Systemen begonnen, denn die Aufklärung dieser Verhältnisse ist für die Darstellung von Cyclohexadienen mit ungestörten Konjugationen von praktischer Bedeutung.

Da gleich die ersten Ergebnisse dieser Versuche im Widerspruch stehen mit manchen früheren Beobachtungen, die man auf diesem Gebiete gemacht hat, so teilen wir sie bereits jetzt mit, damit sie gegebenenfalls von anderer Seite bei ähnlichen Arbeiten verwertet werden können.

Zunächst haben wir mit dem 1,3-Dimethyl-5-chlor-cyclohexadien-3,5 (III) gearbeitet, das bereits von Klages und Knoevenagel²⁾ aus dem 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5 und Phosphor-pentachlorid dargestellt worden ist. Die genannten Autoren beschreiben das Chlorid als dünnflüssiges Öl, das unter 15 mm Druck bei 78—80° siedet und an der Luft allmählich unter Salzsäure-Entwicklung vollständig verharzt.

Unsere Produkte pflegten wenig scharf zu siedeln, denn auch bei der zweiten Destillation ging in der Regel die Hauptmenge innerhalb 10 Graden — etwa 65—75° oder 75—85° unter 14—17 mm Druck — über, eine Beobachtung, die auch bei analogen Reaktionen gemacht worden ist. Nur in einem Fall destillierten schon bei der

¹⁾ Diese Berichte 42, 4895 [1909].

²⁾ Diese Berichte 27, 3023 [1894].

ersten Fraktionierung etwa drei Viertel der gesamten Ausbeute recht konstant bei 68—70° über. Beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß färbten sich alle Präparate rasch gelb, später rötlich; doch genügte einmalige Destillation, um, auch nach längerer Zeit fast die gesamte Menge wieder in den ursprünglichen Zustand zurückzuführen.

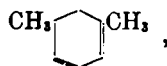
Nach unseren Beobachtungen weist das Brechungsvermögen des Chlorids eine Exaltation von mittlerer Höhe auf, denn es wurde gefunden $EM_D = +0.98$ und $E\Sigma_D = +0.69$. Wie weit diese Zahlen als zuverlässig zu betrachten sind, ist fraglich, da einmal die Einheitlichkeit der untersuchten Substanz nicht ganz zweifellos war, andererseits auch noch nicht geprüft ist, welchen Einfluß ein Chloratom als Substituent in einer Konjugation auf das optische Verhalten der einzelnen Körper auszuüben pflegt.

Auch die Reduktion des Chlorids ist bereits von Klages und Knoevenagel¹⁾ ausgeführt worden. In dem Versuch, den sie beschreiben, wurde zu einer Lösung des Chlorids (1 Mol.-Gew.) in wasserhaltigem Äther, die 4 Atom-Gew. entsprechende Menge Natrium in feinen Scheiben eingetragen und zum Schluß das unverbrauchte Natrium durch etwas Methylalkohol zerstört. Es wurde ein Gemisch von unverändertem Chlorid und einem Kohlenwasserstoff erhalten, der ziemlich konstant bei 123° siedete und für identisch mit einer Verbindung angesehen wurde, die Knoevenagel damals für ein Dihydro-*m*-xylol hielt. Später erkannte jedoch Knoevenagel²⁾, daß das vermeintliche Dihydroxylol in Wirklichkeit eine Tetrahydroverbindung war. Falls die beiden Produkte wirklich identisch waren, würde also in dem angeführten Versuche eine überraschend leichte Anlagerung von Wasserstoff an das gechlorte Hexadien stattgefunden haben.

Da jedoch eine Unterscheidung von Di- und Tetrahydroderivaten vielfach nicht ganz einfach ist, und Klages und Knoevenagel sich später mit der Natur jenes Reduktionsproduktes nicht mehr beschäftigt haben, schien es angezeigt, die Reduktion des Chlor-dihydroxylols näher zu studieren.

Unsere Versuche haben im wesentlichen Folgendes ergeben:

Reduziert man das Chlorid vorsichtig mit Natrium und feuchtem Äther, so gelingt es, den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-3.5 oder $\Delta^{3,5}$ -*m*-Dihydro-xylol,



zu isolieren; allerdings können leicht kleine Mengen der Tetrahydroverbindung beigemischt sein. Läßt man aber das reduzierende Ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. **289**, 156 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. **297**, 166 [1897].

misch tagelang auf das Chlorid einwirken, oder behandelt man es mit Natrium und Alkohol in der Wärme, so geht die Reaktion weiter, und es wird schließlich alles in Tetrahydro-*m*-xylol oder 1.3-Dimethyl-cyclohexen verwandelt. Entsprechend läßt sich auch das vorher isolierte Dihydroxylol mit Natrium und Alkohol weiter reduzieren.

Indem wir wegen der Einzelheiten der Versuche auf den experimentellen Teil verweisen, stellen wir im Folgenden die auf 20° umgerechneten Werte der Dichten und Brechungsexponenten, sowie die Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion für eine Reihe von Präparaten beider Kohlenwasserstoffe zusammen.

Sämtliche Präparate der Dihydroverbindung sind aus dem Chlorid durch Natrium und feuchten Äther gewonnen worden; von den Proben des Tetrahydroderivates Nr. I ebenfalls, Nr. III und IV dagegen durch Natrium und Alkohol. Angaben unter a und b beziehen sich auf verschiedene Fraktionen.

Die meisten Präparate wurden überdies analysiert, wodurch die aus der optischen Untersuchung gezogenen Schlüsse ihre Bestätigung fanden.

Dihydro-xylol, C₈H₁₂.

Nr.	d ₄ ²⁰	n _a ²⁰	n _D ²⁰	Exaltation für						
				M _a	M _D	M _γ -M _a	Σ _a	Σ _D	Σ _γ -Σ _a	
I	0.824	1.469	1.473	+ 0.66	+ 0.73	+ 0.32	+ 0.61	+ 0.66	+ 0.30=27%	
II {	a	0.819	1.465	1.469	+ 0.65	+ 0.71	+ 0.31	+ 0.60	+ 0.66	+ 0.30=26 »
	b	0.821	1.467	1.470	+ 0.70	+ 0.75	+ 0.30	+ 0.65	+ 0.69	+ 0.28=25 »
III {	a	0.819	1.465	1.469	+ 0.65	+ 0.71	+ 0.29	+ 0.60	+ 0.66	+ 0.27=24 »
	b	0.823	1.468	1.472	+ 0.70	+ 0.76	+ 0.31	+ 0.65	+ 0.70	+ 0.29=26 »

Tetrahydro-xylol, C₈H₁₄.

Nr.	d ₄ ²⁰	n _a ²⁰	n _D ²⁰	Exaltation für						
				M _a	M _D	M _γ -M _a	Σ _a	Σ _D	Σ _γ -Σ _a	
I {	a	0.807	1.448	1.451	+ 0.34	+ 0.32	+ 0.10	+ 0.31	+ 0.29	+ 0.09=10%
	b	0.806	1.446	1.449	+ 0.27	+ 0.25	+ 0.09	+ 0.25	+ 0.23	+ 0.08= 9 »
II ¹⁾	0.809	1.449	1.453	+ 0.33	+ 0.35	+ 0.15	+ 0.30	+ 0.32	+ 0.14=14 »	
III	0.806	1.447	1.449	+ 0.25	+ 0.23	+ 0.07	+ 0.23	+ 0.21	+ 0.06= 7 »	

Die Siedepunkte aller Präparate waren nicht ganz scharf und wichen bei den einzelnen Proben etwas von einander ab, doch wird dies weniger der Beschaffenheit der Präparate zuzuschreiben sein, als

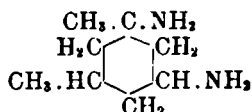
¹⁾ Der Analyse zufolge war dieses Präparat nicht ganz rein.

vielmehr dem Umstand, daß die Destillationen auch in den günstigeren Fällen mit verhältnismäßig kleinen Mengen ausgeführt werden mußten, so daß ein Teil der Substanz bereits überging, bevor das Thermometer völlig die Temperatur des Dampfes angenommen hatte, und andererseits gegen Schluß der Operation Überhitzung nicht ganz zu vermeiden war. Da sich die verschiedenen Fraktionen der einzelnen Präparate in ihren Eigenschaften nur wenig von einander unterscheiden, darf man schließen, daß trotz des unscharfen Siedepunktes die untersuchten Stoffe ziemlich einheitliche Substanzen waren.

Im Mittel ¹⁾ ergeben sich aus unseren Beobachtungen für die beiden Kohlenwasserstoffe etwa folgende charakteristischen Konstanten:

	Sdp. ₇₆₀	d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
C_8H_{12}	128—129°	0.821	1.467	1.471	+ 0.62	+ 0.68	26 %
C_8H_{14}	126—127°	0.806	1.447	1.450	+ 0.26	+ 0.24	9 »

Identisch mit unserem Dihydroxyol soll ein Dimethyl-cyclohexadien sein, das Harries und Atkinson ²⁾ aus dem Diämin



durch Destillation seines Phosphates erhalten haben. Aus den Angaben von Harries und Antoni ³⁾ über die Konstanten des Körpers berechnet sich:

$$\text{Sdp. } 128\text{—}130^\circ \text{ (korr.)}. \quad d_4^{20} = 0.818. \quad n_D^{20} = 1.463. \quad E\Sigma_D = + 0.33.$$

Die Substanz ähnelt, wie man sieht, in ihren Eigenschaften unserem Kohlenwasserstoff, doch sprechen die gefundenen Werte, namentlich die kaum erhöhte Refraktion, dafür, daß in jenem Präparat wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit und ohne Konjugation vorgelegen hat ⁴⁾.

Ob nicht auch die von uns an dem 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-3.5 beobachteten optischen Exaltationen noch etwas zu niedrig ausgefallen


¹⁾ Das zweifelhafte Präparat II des Tetrahydroxyols ist nicht mit berücksichtigt worden.

²⁾ Diese Berichte 35, 1174 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. 328, 114 [1903].

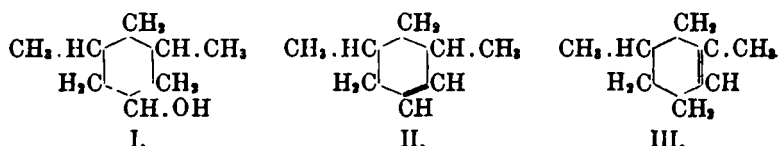
⁴⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 82, 103 [1910].

sind, ist eine vorläufig offene Frage. Wir möchten es vermuten, da

für das isomere 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-1.3, , und seine

Homologen $E\Sigma_D = + 0.8$ und höher und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 40\%$ gefunden worden ist¹⁾. Die Frage soll daher experimentell weiter geprüft werden; immerhin darf bereits jetzt der Körper als ein neues Beispiel dafür angeführt werden, daß auch bei den einfachsten hydroaromatischen Substanzen regelmäßig optische Exaltationen auftreten, sobald eine Konjugation vorhanden ist; widersprechende Angaben sind daher auf mangelhafte Reinheit der Substanzen oder technische Schwierigkeiten bei den Bestimmungen zurückzuführen.

Das bereits erwähnte Tetrahydro-xylo! von Knoevenagel wurde von diesem Forscher nach verschiedenen Methoden gewonnen, in erster Linie durch Abspaltung von Wasser aus dem 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-5 (I).



Nach dieser Bildungsweise muß — wenn keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt — der Kohlenwasserstoff das 1.3-Dimethyl-cyclohexen-5 (II) sein, und diese Formel wird auch unserem Tetrahydroderivat zukommen, wenn die Reduktion des Chlorids und der Dihydroverbindung gemäß der Thieleschen Regel verläuft.

Der reine Kohlenwasserstoff besitzt nach Knoevenagels Beobachtungen²⁾ folgende Konstanten:

$$\text{Sdp.}_{760} = 124 - 125^\circ (\text{korr.}). \quad d_4^{20} = 0.799. \quad n_D^{20} = 1.442. \quad E\Sigma_D = + 0.03.$$

Daß wir an unseren Präparaten etwas höhere Werte gefunden haben, beruht wahrscheinlich darauf, daß sie nicht völlig frei von Dihydroderivat waren. Darauf deuten auch zum Teil die Analysen hin, die wiederholt etwas zu niedrige Werte für Wasserstoff ergaben.

Eine Beimengung des isomeren Tetrahydroxylo!s III kommt weniger in Betracht, da seine Entstehung weniger wahrscheinlich ist; auch wird diese Verbindung vermutlich fast die gleichen physikalischen Konstanten besitzen wie das Isomere.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 42, 2410 [1909].

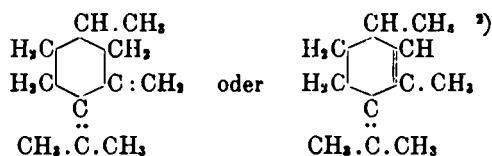
²⁾ Ann. d. Chem. 297, 166 [1897].

Ein Versuch, bei dem zunächst der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} isoliert und dieser dann mit Natrium und Alkohol bei $70-80^\circ$ weiter reduziert wurde, lieferte ein Präparat, das seinen physikalischen Eigenschaften nach zu etwa drei Vierteln aus Tetrahydroxyol und zu einem Viertel aus Dihydroxyol bestand. Um durch nochmalige Behandlung mit Alkohol und Natrium die Reduktion vollständig zu machen, reichte die Menge des Präparats nicht aus.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir begonnen, das Verhalten des 1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexens-3 (vergl. die erste dieser drei Mitteilungen) gegen naszierenden Wasserstoff zu prüfen.

Es ergab sich, daß auch dieser Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit Natrium und heißem Alkohol leicht Wasserstoff anlagert. Ob dabei, wie die optischen Werte vermuten lassen, ähnlich wie bei der Reduktion des Chlor-isoterpinolens, in einem Teil der Moleküle entgegen der Thieleschen Regel die semicyclische Doppelbindung erhalten bleibt, also ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe entsteht, muß noch durch weitere Versuche festgestellt werden. Über die Reduktion jenes Methenderivates soll daher erst später berichtet werden.

Umgekehrt konnte bereits früher im hiesigen Institut die Angabe von Rupe und Emmerich¹⁾ bestätigt werden, daß sich der Kohlenwasserstoff



mit Natrium und Alkohol — es wurde hier Äthyl- statt Amylalkohol angewendet — selbst in der Siedehitze nicht reduzieren läßt.

Man findet mithin bei hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthylenverbindungen alle Stufen der Reduzierbarkeit: von leichter Aufnahme naszierenden Wasserstoffs bis zur völligen Indifferenz. Dies erinnert an die Beobachtungen von Klages²⁾ in der Gruppe der Styrole, denn auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials konnte dieser Forscher feststellen, daß die Reduzierbarkeit von Styrolderivaten aller Art in gesetzmäßiger Weise abhängt von der Zahl, Art und Verteilung der Radikale, die an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen der Seitenkette haften.

¹⁾ Diese Berichte 41, 1753 [1908].

²⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, diese Berichte 43, 830 [1910].

³⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 36, 3584 [1903]; 37, 1721, 3987 [1904].

Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen kann man allerdings die für das Verhalten der Styrole gültigen Regeln nicht einfach auf die hydroaromatischen Verbindungen übertragen; aber daß auch bei diesen Körpern Art und Gruppierung der Seitenketten von wesentlichem Einfluß auf ihre Reduzierbarkeit sind, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit vermuten.

Experimentelles.

1.3-Dimethyl-5-chlor-cyclohexadien-8.5.

Als Beispiel für die Darstellung des Körpers diene folgender Versuch:

46 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid übergießt man mit 25 g niedrig siedendem Petroläther und gab allmählich unter Umschütteln und Kühlen durch Eiswasser 25 g Dimethyl-cyclohexanon hinzu. Dann wurde die Masse noch 2—3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, bis alles Pentachlorid verschwunden war. Man goß nun auf Eis, schüttelte $\frac{1}{4}$ Stde. kräftig durch und fügte dann Äther hinzu. Die ätherische Lösung wurde erst 10 Min. mit Sodalösung, dann ebenso lange mit Salzsäure und schließlich wieder mit Soda und mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillierte man den Äther ab und rektifizierte das Produkt im Vakuum. Aus 2×25 g Keton wurden 29 g Chlorid vom Sdp. 65—85° und 5 g vom Sdp. 85—95° erhalten. Ein mit den gleichen Mengen in derselben Weise durchgeführter Versuch lieferte dagegen das in der Einleitung erwähnte Produkt vom Sdp. 68—70° (17 mm).

Die Produkte mehrerer Versuche wurden schließlich zusammen durch weitere Rektifikation im Vakuum gereinigt. Die Ausbeute an hinreichend reinem Produkt betrug 60—70 % des angewandten Ketons.

Trotz ihres unscharfen Siedepunktes besaßen die Präparate die richtige Zusammensetzung, wie die folgenden Analysen zeigen, zu denen Proben verschiedener Darstellungen verwendet wurden.

0.2514 g Sbst. (Sdp. 72—80° [19 mm]): 0.6204 g CO₂, 0.1669 g H₂O. —
0.1644 g Sbst. (Sdp. 68—70° [17 mm]): 0.1644 g AgCl.

C₉H₁₁Cl. Ber. C 67.4, H 7.7, Cl 24.9.

Gef. » 67.3, » 7.4, » 24.7.

Das zweite Präparat wurde auch optisch untersucht.

$d_4^{15.4} = 1.0065$. — $n_D = 1.50022$, $n_D = 1.50459$, $n_D = 1.51626$.

(n_D konnte nicht bestimmt werden.)

	M _a	M _D	M _p
Ber. f. C ₉ H ₁₁ Cl $\frac{1}{2}$.	40.74	40.98	—
Gef.	41.65	41.96	42.78
EM	+ 0.91	+ 0.98	—
EΣ	+ 0.64	+ 0.69	—

1.3-Dimethyl-cyclohexadien-3.5.

Genauer untersucht wurden folgende Präparate:

I. 5 g Chlorid in 100 g Äther, der mit Wasser gesättigt war, wurden anfangs mit scheibenförmigem Natrium behandelt. Da jedoch das Chlor auf diese Weise nur langsam herausgenommen wurde, preßte man noch Natriumdraht hinein, so daß im ganzen etwa 30 g Natrium vorhanden waren. Auch wurden noch im Laufe von 3 Stdn. 600—700 ccm feuchter Äther zugegeben. Am nächsten Morgen destillierte man den Äther ab und rektifizierte den Rückstand. Nach einem Vorlauf von wenigen Tropfen ging die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs bei 124—126° (756 mm) über.

II. 15 g Chlorid blieben mit 60 g Natriumdraht und 1400 ccm feuchtem Äther über Nacht stehen. Bei der Destillation des entstandenen Kohlenwasserstoffs im Wasserstoffstrom ging die Hauptmenge (4 ccm) bei 126—129.5° (754 mm) über, der Rest — von 129.5—132° (754 mm) — war nicht ganz chlorfrei. Die erste Fraktion wurde nochmals über Natrium destilliert: a) 126.8—128°, b) 128—130° (754 mm).

III. Ein analoger Versuch wurde mit 25 g Chlorid, 100 g Natrium und 2050 g feuchtem Äther ausgeführt. Gewonnen wurden 10 g Kohlenwasserstoff, die zwischen 126.6° und 132.5° übergiengen. Untersucht wurde die erste Fraktion (126.6—128°) und die dritte (130—132.3°). Der Druck betrug 754 mm.

Analysen.

Präparat I: 0.1325 g Sbst.: 0.4281 g CO₂, 0.1344 g H₂O.
 » II: 0.1599 » » : 0.5194 » » , 0.1636 » » .
 » III: 0.1744 » » : 0.5697 » » , 0.1816 » » .
 C₉H₁₂. Ber. C 88.9, H 11.1.
 Gef. » 88.1, 88.6, 89.1, » 11.3, 11.4, 11.6.

Physikalische Konstanten.

- I. $d_4^{16.2} = 0.8272$. — $n_D = 1.47052$, $n_D = 1.47466$, $n_D = 1.48476$,
 $n_D = 1.49367$ bei 16.0°.
 II. a) $d_4^{18.4} = 0.8205$. — b) $d_4^{18.0} = 0.8221$.
 a) $n_D = 1.46561$, $n_D = 1.46946$, $n_D = 1.47939$, $n_D = 1.48821$ bei 18.9°.
 b) $n_D = 1.46719$, $n_D = 1.47103$, $n_D = 1.48096$, $n_D = 1.48978$ bei 18.7°.
 III. a) $d_4^{19.7} = 0.8189$. — b) $d_4^{19.8} = 0.8229$.
 a) $n_D = 1.46493$, $n_D = 1.46877$, $n_D = 1.47850$, $n_D = 1.48725$ bei 19.5°.
 b) $n_D = 1.46828$, $n_D = 1.47212$, $n_D = 1.48214$, $n_D = 1.49096$ bei 19.7°.

		M ₂	M _D	M ₃	M ₇	M ₇ -M ₂	
Ber. für C ₉ H ₁₂ !	2.	35.83	36.03	—	—	1.20	
Gef.	I.	a)	36.49	36.74	37.43	38.01	1.52
		b)	36.48	36.74	37.40	37.99	1.51
	II.	a)	36.53	36.78	37.45	38.03	1.50
		b)	36.48	36.74	37.39	37.99	1.49
	III.	a)	36.53	36.79	37.46	38.04	1.51
		b)					

Um auch auf chemischem Wege das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen in dem Kohlenwasserstoff nachzuweisen, sättigten wir die essigsäure Lösung eines dieser Präparate unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff und ließen das Gemisch 1 Tag im Eisschrank stehen. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf Eis gegossen, die Säure durch Soda abgestumpft, und das Reaktionsprodukt darauf in üblicher Weise isoliert und gereinigt. Unter einem Druck von 16 mm gingen etwa drei Viertel von 93—97° über. Zwei Chlorbestimmungen ergaben beide 38.3 % Chlor, während sich für $C_8H_{14}Cl$, 39.2 % Chlor berechnen. Es lag also annähernd reines Dichlorid vor.

1.3-Dimethyl-cyclohexen-4.

Darstellung der untersuchten Präparate:

I. Zu einer Lösung von 50 g Chlor-dihydroxylol in 2 l feuchtem Äther wurden 200 g Natrium in Drahtform gegeben. Anfangs kühlte man den Kolben durch Eiswasser, später ließ man ihn bei Zimmertemperatur stehen, gab von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu und schüttelte dabei kräftig um. Nach 8 Tagen wurde die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und die großen Mengen fein zerteilter Natriumreste ein paar Male mit Äther abgespült. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben nur ungefähr 12 ccm Kohlenwasserstoff, da sich ein Teil mit dem Äther verflüchtigt hatte, ein anderer im Natriumschlamm zurückgehalten wurde. Es wurden drei Fraktionen: von 125—128°, von 128—130° und von 130—133° (764 mm) aufgefangen. Die zweite, die größte, wurde optisch untersucht (a); darauf nochmals rektifiziert — $Sdp_{764} = 125-126^\circ$ — und wiederum untersucht (b). Von diesem zweiten Destillat wurden auch zwei Analysen ausgeführt.

II und III. Bei diesen Versuchen löste man das Chlorid in der etwa 20-fachen Menge absolutem Alkohol auf und trug die doppelte Gewichtsmenge Natrium in feinen Scheiben so rasch ein, daß der Alkohol andauernd in schwachem Sieden verblieb. Die Flüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen und dann das Reduktionsprodukt in der gewöhnlichen Weise isoliert.

Das erste Mal bekam man ein Produkt (II), das bei der zweiten Destillation über Natrium unter einem Druck von 743 mm bei 124—127° überging und bei der Behandlung mit Salzsäuregas in Eisessig ganz überwiegend ein Monochlorid lieferte — gef. 25.0 % Cl, statt ber. 24.0 % Cl —, jedoch nach zwei Verbrennungen noch etwas Dihydroxylol enthält.

Deshalb wurde bei dem zweiten Versuch das zunächst erhaltene Produkt nochmals in der gleichen Weise reduziert. Das so gewonnene Präparat (III) lieferte bei der optischen Prüfung befriedigende Werte.

Analysen:

Präparat Ib:	0.1585 g	Sbst.:	0.5090 g	CO ₂ ,	0.1814 g	H ₂ O.
	0.1581 »	»	: 0.5045 »	»	, 0.1755 »	»
Präparat II:	0.1521 »	»	: 0.4872 »	»	, 0.1630 »	»
	0.1900 »	»	: 0.6080 »	»	, 0.2066 »	»

C_8H_{14} . Ber. C 87.3, H 12.7.
Gef. » 87.6, 87.0, 87.4, 87.3, » 12.8, 12.4, 12.0, 12.2.

Physikalische Konstanten:

- I. a) $d_4^{20.6} = 0.8065$. — b) $d_4^{19.4} = 0.8062$.
a) $n_\alpha = 1.44784$, $n_D = 1.45083$, $n_\beta = 1.45801$, $n_\gamma = 1.46413$ bei 20.6° .
b) $n_\alpha = 1.44634$, $n_D = 1.44933$, $n_\beta = 1.45642$, $n_\gamma = 1.46255$ bei 20.2° .
- II. $d_4^{18.1} = 0.8101$. — $n_\alpha = 1.45014$, $n_D = 1.45372$, $n_\beta = 1.46078$,
 $n_\gamma = 1.46728$ bei 18.0° .
- III. $d_4^{18.4} = 0.8074$. — $n_\alpha = 1.44793$, $n_D = 1.45082$, $n_\beta = 1.45800$,
 $n_\gamma = 1.46390$ bei 17.0° .

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber. für C_8H_{14}		36.20	36.43	—	—	1.05	
Gef.	I. {	a	36.54	36.75	37.26	37.69	1.15
		b	36.47	36.68	37.18	37.61	1.14
	II.	36.53	36.78	37.27	37.73	1.20	
	III.	36.45	36.66	37.16	37.57	1.12	

Greifswald, Chemisches Institut.

482. D. Vorländer:

Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Anlaß, das Verhalten von Salzen beim Schmelzen zu prüfen, gaben die Untersuchungen, durch welche die Beziehungen zwischen den kristallinisch-flüssigen Eigenschaften und der chemischen Konstitution der aromatischen Verbindungen aufgedeckt wurden¹⁾. Auch die aliphatischen Verbindungen sollten diesen Beziehungen untergeordnet werden.

Gemeinsam mit R. Wilke und M. E. Huth habe ich die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Fettsäuren, auch einige Fettsäureester, Alkohole und Ketone abgesucht, doch wir konnten dabei keine kristallinisch-flüssigen Phasen finden, wenigstens keine von der Art, wie sie zuerst F. Reinitzer²⁾ in den Cholesterinestern und Gattermann²⁾ in den Azoxyphenoläthern kennen

¹⁾ Diese Berichte **39**, 803 [1906]; **40**, 1415, 1966, 1970, 4527 [1907]; **41**, 2038 [1908]; Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 357 [1906]; **61**, 166 [1907].

²⁾ Monatsh. f. Chem. **9**, 421 [1888]. Diese Berichte **23**, 1738 [1890].