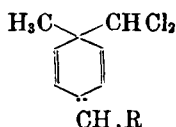


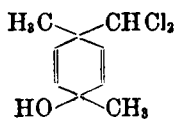
209. K. Auwers und K. Müller: Zur Kenntnis
hydroaromatischer Verbindungen:
Über einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} der Semibenzol-Reihe.

(Eingegangen am 2. Juni 1911.)

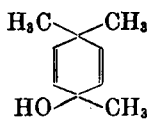
Alle bisher beschriebenen Semibenzolderivate sind chlorhaltig und entsprechen dem allgemeinen Typus I.



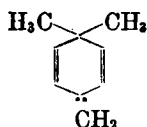
I.



II.



III.



IV.

Frühere Versuche, auch chlorfreie Angehörige dieser Körpergruppe darzustellen, schlugen fehl, weil die hydroaromatischen Ketone, von denen man damals ausging, primär Wasserstoff anlagerten und darauf unter Abspaltung von Methylchlorid Phenole lieferten.

Die inzwischen auf diesem Gebiet gesammelten Erfahrungen ließen hoffen, daß man das gewünschte Ziel erreichen könne, wenn man statt jener Ketone die aus ihnen nach der Grignardschen Methode erhältlichen Alkohole als Ausgangsmaterial wählte. In der Tat ist es uns gelungen, den Alkohol II durch Behandlung mit Natrium und feuchtem Äther in die Verbindung III überzuführen und weiter aus dieser das erste halogenfreie Semibenzol IV zu gewinnen.

Leider waren bisher die Ausbeuten an chlorfreiem Alkohol (III) unbefriedigend, denn sie betragen nur etwa 20 % der Theorie. Der Grund hierfür liegt darin, daß schon während des Reduktionsprozesses ein Teil des entstandenen Carbinols oder des Ausgangsmaterials (II) Wasser abspaltet. Man erhält daher, wenn man die Reduktion bis zu Ende führt, neben dem Alkohol reichliche Mengen eines Gemisches verschieden hoch hydrierter Kohlenwasserstoffe. Unterbricht man den Versuch früher, so ist zwar die Menge der Kohlenwasserstoffe geringer, dafür aber ein Teil des Ausgangsmaterials noch unverändert. Dazu kommt noch der Übelstand, daß der chlorfreie Alkohol sehr flüchtig ist, so daß bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische trotz aller Vorsichtsmaßregeln ein beträchtlicher Teil mit den Ätherdämpfen weggeht. Ob sich durch Anwendung anderer Reduktionsmittel die Ausbeuten verbessern lassen, soll noch untersucht werden.

Die Umwandlung des Alkohols in das Semibenzol IV ist dagegen ein glatter Prozeß, bei dem leicht annähernd theoretische Ausbeuten erzielt werden.

Beide Substanzen, das 1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4 (III) und das 1.1-Dimethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5, unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den bisher bekannten, analogen, chlorhaltigen Verbindungen.

Der Alkohol, ein gut krystallisierter Körper vom Schmp. 43° – 44° und durchdringend ätherischem, an Majoran und an Campher erinnerndem Geruch, überrascht auf der einen Seite durch seine Beständigkeit bei höherer Temperatur, auf der anderen Seite durch seine übergroße Empfindlichkeit gegen Säuren.

Während die chlorierten Alkohole vom Schema II in der Regel beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser abspalten und nur dann eine größere Beständigkeit zeigen, wenn sie auch im Kern Chloratome enthalten¹⁾, kann jenes Carbinol nicht nur im Vakuum, sondern auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert werden. Unter 760 mm Druck siedet der Körper bei 169 – 170° , unter 13 mm bei 66.5 – 67.5° . Trotzdem ist die Substanz nicht haltbar, sondern schon nach einigen Tagen beginnt der Schmelzpunkt der Präparate zu sinken, und allmählich zerfließen sie vollständig, gerade so, wie die früher beschriebenen chlorhaltigen Derivate.

Übrigens ist es mit der Beständigkeit dieser Alkohole eine eigene Sache. Schon früher²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß sich anscheinend gleich reine Präparate ein und desselben Körpers verschieden rasch zersetzen können, daß also vermutlich geringe, nicht mehr erkennbare Verunreinigungen die Haltbarkeit dieser Substanzen stark beeinflussen. Eine Beobachtung, die dies bestätigt und besonders merkwürdig erscheint, haben wir bei Gelegenheit dieser Untersuchung gemacht. Als wir das Gemisch der Produkte, das bei der Reduktion des Alkohols II entstanden war, im Vakuum destillierten, ging zwischen 120° und 145° (18 mm) ein farbloses, zähflüssiges Öl über, das beim Reiben erstarrte und sich als ein Gemenge der beiden stereoisomeren Formen des Ausgangsmaterials erwies. Das Gleiche wurde bei mehrfachen Wiederholungen des Versuches beobachtet. Als dagegen das Ausgangsmaterial, der chlorhaltige Alkohol, direkt im Vakuum destilliert wurde, trat weitgehende Zersetzung ein, wie man es nach den früheren Angaben über die Unbeständigkeit dieses Körpers erwarten mußte.

Die Vermutung lag nahe, daß die gewöhnlichen Präparate des Alkohols von ihrer Herstellung her trotz mehrfachen Umkrystallisierens und trotz ihres scharfen Schmelzpunktes noch Spuren von Säure enthielten und deswegen bei höherer Temperatur Zersetzung erlitten.

¹⁾ Vergl. Auwers, B. 44, 788 [1911].

²⁾ Auwers, A. 352, 231 [1907].

Es wurde daher eine Probe des Alkohols unter Ausschluß von Säure dargestellt, indem man das Kondensationsprodukt von Magnesiumjodmethyl und dem Keton $O : \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH Cl}_2 \end{array}$, nicht mit verdünnter Essigsäure, sondern mit eiskalter Salmiaklösung zersetzte und das nach dem Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung erhaltene Produkt aus Petroläther umkrystallisierte. Aber auch dieses Präparat zersetzte sich zum Teil, als es sofort nach seiner Darstellung unter einem Druck von 14—15 mm zwischen 115° und 133° überdestillierte. Ob auch in diesem Fall der Alkohol während seiner Bereitung Spuren von Säure aus der Laboratoriumsluft aufgenommen hatte, während die bei den Reduktionsversuchen zurückgewonnenen Präparate völlig säurefrei waren, läßt sich kaum entscheiden. Jedenfalls zeigen diese Beobachtungen, daß die Beständigkeit dieser Alkohole z. T. von Einflüssen abhängig ist, die man nicht völlig in der Hand hat.

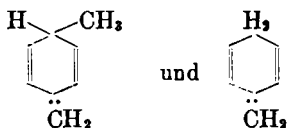
Auf ähnliche Verhältnisse mögen auch die manchmal sich widersprechenden Angaben über das Verhalten anderer tertiärer Alkohole bei höherer Temperatur zurückzuführen sein; denn bei der Darstellung solcher Alkohole nach der Grignardschen Methode wurde im hiesigen Institut wiederholt die Beobachtung gemacht, daß von zwei Präparaten des gleichen Körpers das eine unzersetzt destilliert werden konnte, während das andere bei der gleichen Temperatur Wasser abzuspalten begann.

Die chlorhaltigen Cyclohexadienole sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen verdünnte Säuren leidlich beständig; so kann man z. B. den Alkohol II in wäßriger Suspension oder in alkoholischer Lösung einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringen, ohne daß er wesentlich angegriffen wird, und ähnlich verhält sich eine Reihe analoger Verbindungen.

Dagegen wird das chlorfreie Carbinol III selbst von schwachen Säuren rasch zersetzt. Man kann dies gut beobachten, weil der Alkohol in Wasser ziemlich leicht löslich, der entstehende Kohlenwasserstoff dagegen darin fast unlöslich ist, die beginnende Wasserabspaltung sich daher durch eine Trübung der ursprünglich klaren Lösung kundgibt. Gleichzeitig verschwindet der durchdringende Geruch des Alkohols und macht dem süßlichen des Semibenzols Platz; hieran kann man das Ende der Reaktion gut erkennen. Auf Zusatz starker Mineralsäuren oder auch organischer Säuren von der Stärke der Essigsäure tritt die Trübung sofort auf, wenn die Lösung des Alkohols nicht gar zu verdünnt ist; bei schwächeren organischen Säuren muß man meist einige Sekunden warten. Auch saure Salze, wie Natriumbisulfat, oder sauer reagierende Salze, wie Kupfervitriol oder

Chlorzink, spalten Wasser aus dem Alkohol ab, dagegen konnte beim Einleiten von Kohlensäure keine Trübung wahrgenommen werden.

Der aus dem Alkohol entstehende Kohlenwasserstoff IV stellt vermutlich das einfachste Semibenzol dar, das sich gewinnen läßt, denn die noch einfacheren Verbindungen



werden sich voraussichtlich so leicht in Benzolderivate umlagern, daß die Möglichkeit ihrer Herstellung fraglich erscheint.

In erster Linie haben wir uns bemüht, die physikalischen Konstanten unseres Kohlenwasserstoffs sicher zu ermitteln, um sie mit denen der isomeren Benzolabkömmlinge Mesitylen, Pseudocumol und *p*-Methyl-äthyl-benzol vergleichen zu können. Die Hauptschwierigkeit hierbei lag in der großen Veränderlichkeit der Substanz, die, wie die meisten derartigen Verbindungen, sehr zur Polymerisation, daneben aber auch zur Umlagerung, neigt. Glücklicherweise lassen sich kleine Mengen des Kohlenwasserstoffs unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom unverändert destillieren; man kann daher durch wiederholte Fraktionierung aus den ursprünglichen Präparaten, die regelmäßig bereits Polymerisations- oder Umlagerungsprodukte oder beides enthalten, die reine Verbindung gewinnen.

Wie sehr sich die physikalischen Konstanten der Präparate mit fortschreitender Reinheit ändern, zeigt die folgende Zusammenstellung einer Reihe charakteristischer Konstanten solcher Produkte.

I. Ursprüngliches Präparat des Kohlenwasserstoffs; durch Schüttern des Alkohols mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure gewonnen und über Chlorcalcium getrocknet.

II. Dasselbe Präparat einmal im Wasserstoffstrom destilliert; Sdp.₃₄ = 65—70°.

III. Dasselbe Präparat zweimal destilliert; Sdp.₃₂ = 48—60°.

IV. Dasselbe Präparat dreimal destilliert; Sdp.₂₃ = unter 50°.

Bei den Destillationen bemühte man sich nicht, einen konstanten Siedepunkt zu erzielen, trieb vielmehr die niedrig siedenden Anteile rasch im lebhaften Wasserstoffstrom über, um die Polymerisation oder Umlagerung möglichst herabzudrücken. Bei der ersten Destillation blieb ein großer Rückstand im Kolben zurück; bei der zweiten ein wesentlich geringerer; bei der dritten ging fast die ganze Menge bereits unter 50° über. Da die Konstanten dieses Destillates mit denen des vorhergehenden fast identisch waren, durfte man annehmen, daß die Substanz rein war, und daher von weiteren Destillationen absehen.

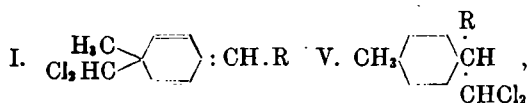
	d_4^{20})	n_D^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I.	0.8651	1.5016	1.5065	+ 0.85	+ 0.90	+ 33 %	+ 36 %
II.	0.8515	1.5002	1.5054	+ 1.32	+ 1.38	+ 41 »	+ 45 »
III.	0.8396	1.5004	1.5060	+ 1.82	+ 1.92	+ 53 »	+ 58 »
IV.	0.8392	1.5008	1.5063	+ 1.86	+ 1.95	+ 54 »	+ 58 »

Ein Blick auf die Zahlen lehrt, daß in diesem Fall die Brechungsindices allein keinen Aufschluß über die Beschaffenheit der Präparate geben; weit mehr die Dichten; vor allem aber die optischen Exaltationen, die den sichersten Gradmesser für die Reinheit der Produkte bilden.

Ein Vergleich mit den entsprechenden Konstanten der oben genannten Benzolderivate gibt folgendes Bild.

	d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Pseudocumol . .	0.876	1.5004	1.5051	+ 0.37	+ 0.40	+ 18 %	+ 18 %
Mesitylen	0.865	1.4951	1.4997	+ 0.47	+ 0.50	+ 18 »	+ 18 »
<i>p</i> -Methyl-äthylbenzol	0.863	1.4911	1.4953	+ 0.33	+ 0.34	+ 14 »	+ 16 »
1.1-Dimethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5 . .	0.839	1.5008	1.5063	+ 1.86	+ 1.95	+ 54 »	+ 58 »

Darnach besitzt der hydroaromatische Kohlenwasserstoff eine wesentlich geringere Dichte als seine aromatischen Isomeren. Es entspricht dies der bekannten Tatsache, daß sich allgemein Benzolderivate vor den acyclischen und alicyclischen Substanzen durch höheres spezifisches Gewicht auszeichnen. Wenn im Widerspruch damit früher²⁾ beobachtet worden ist, daß die chlorhaltigen Semibenzole (I) anscheinend eine um etwa 0.01 höhere Dichte besitzen als die isomeren aromatischen Verbindungen (V):



so ist dies wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß jene hydroaromatischen Chloride nicht durch Destillation gereinigt werden konnten, die untersuchten Präparate daher sämtlich bereits etwas polymerisiert waren. eine Möglichkeit, auf die übrigens schon früher mehrfach hin-

¹⁾ Alle Dichteangaben sind auf den luftleeren Raum bezogen.

²⁾ A. 852, 257 [1907].

gewiesen worden ist. Jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß die Beobachtungen an dem besser zu reinigenden Kohlenwasserstoff das Verhältnis zwischen den Isomeren richtiger zum Ausdruck bringen.

Die Brechungsindices der vier Verbindungen lassen keine Beziehungen zu ihrem chemischen Charakter erkennen, denn das Methenderivat und Pseudocumol besitzen sehr ähnliche Indices, während die der beiden anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe erheblich kleiner sind.

Sehr bemerkenswert in spektrochemischer Hinsicht sind die hohen Exaltationen des spezifischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögens unseres Kohlenwasserstoffes. Sie sind ungefähr ebenso groß wie bei den acyclischen Dienen mit einer ungestörten Konjugation, denn es berechnen sich beispielsweise für das Hexadien-2.4, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:CH.CH}_3$, aus Brühls Beobachtungen folgende Werte:

$$\begin{aligned} E\Sigma_\alpha &= + 1.96 & E\Sigma_D &= + 2.03 & E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha &= + 52 \% \\ E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha &= + 52 \% \text{)} \end{aligned}$$

In dem Molekül des Dimethyl-methen-cyclohexadiens ist eine »gekreuzte« Konjugation vorhanden, d. h. es ist in eine Konjugation eine »störende« Seitenkette eingetreten, durch die jedoch eine neue Konjugation hervorgerufen wird. Wie man sieht, heben sich beide Einflüsse: die Störung und die Vermehrung der Konjugationen, in ihrer optischen Wirkung ungefähr auf, eine Beobachtung, die auch in manchen anderen Fällen gemacht worden ist.

Bemerkt sei noch, daß die früher untersuchten chlorhaltigen Semibenzolderivate zwar gleichfalls hohe optische Exaltationen besaßen, die gefundenen Beträge jedoch, wenigstens hinsichtlich der Refraktion, wesentlich hinter den eben besprochenen zurückbleiben. Auch hierfür ist der Grund vielleicht in einer partiellen Polymerisation jener Präparate zu suchen; doch kann dies auch durch die Gruppe $-\text{CHCl}_2$ bedingt sein.

In chemischer Beziehung war vor allem die Frage von Interesse, ob sich der neue Kohlenwasserstoff ebenso leicht und nach demselben Schema in ein Benzolderivat verwandeln würde, wie die chlorierten Semibenzolverbindungen. Bei diesen vollzieht sich die Umlagerung durch Erhitzen bekanntlich in der Weise, daß die Gruppe $-\text{CHCl}_2$ in die semicyclisch gebundene Seitenkette wandert, aus den Verbindungen vom Schema I, also Benzolderivate von der Formel V (vergl. oben) entstehen. In der Regel verläuft dieser Prozeß schon bei Temperaturen zwischen 50° und 70° mit merklicher Geschwindigkeit; zwischen 80° und 90° ist die Reaktion gewöhnlich so heftig, daß die

¹⁾ Vergl. J. pr. [2] 84, 32 [1911].

ganze Masse aufsiehet; nur selten ist hierzu höhere Temperatur erforderlich.

Im Gegensatz dazu haben wir bei unserem Kohlenwasserstoff niemals eine stürmische Umlagerung beobachtet. Erhitzt man ihn beispielsweise an der Luft allmählich bis auf etwa 160°, so zeigt ein in die Masse eingesenktes Thermometer in keinem Augenblick eine höhere Temperatur als die Außentemperatur an; die vermutlich trotzdem stattfindende Wärmeentwicklung findet also so allmählich statt, daß sie nicht in dieser einfachen Weise erkannt werden kann. Daß sich der Kohlenwasserstoff während des Erhitzens tatsächlich verändert, macht sich äußerlich nur dadurch bemerkbar, daß die Flüssigkeit weniger beweglich wird, sich gelblich färbt und ihren süßlichen Geruch verliert.

Die physikalische Untersuchung der so erhaltenen Präparate ergab, daß sie nicht, wie bei den analogen Versuchen, mit den chlorhaltigen Verbindungen einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe darstellen, sondern im wesentlichen Kondensationsprodukte enthalten, da Dichte und Brechungsindices zu hoch sind; beispielsweise wurden gefunden: $d_4^{20} = 0.8837$ und $n_D^{20} = 1.51209$.

Dagegen konnten Produkte von unzweifelhaft aromatischem Charakter isoliert werden, als das Methenderivat in der oben angegebenen Weise unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom destilliert wurde. Polymerisation findet unter diesen Bedingungen, wenigstens bei der Destillation kleiner Mengen, so gut wie gar nicht statt.

Als Beispiel diene Folgendes: Als das oben besprochene Präparat zum zweiten Male rektifiziert wurde, unterbrach man die Destillation, sobald das Thermometer auf 60° gestiegen war, und bestimmte die physikalischen Konstanten des im Siedekolben zurückgebliebenen Teiles der Flüssigkeit.

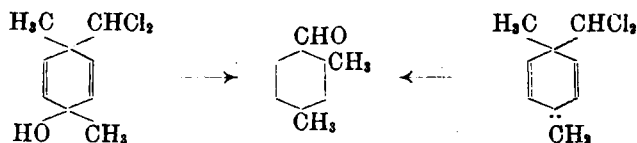
d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
0.8790	1.5002	1.5047	+ 0.24	+ 0.26	+ 15 %	+ 17 %

Diese Zahlen, namentlich die charakteristischen $E\Sigma$ -Werte, ließen kaum einen Zweifel, daß ein aromatischer Kohlenwasserstoff vorlag, aber nicht das *p*-Methyl-äthyl-benzol, das man auf Grund der bei den chlorhaltigen Semibenzolen gemachten Erfahrungen in erster Linie erwarten mußte, sondern Pseudocumol. (Vergl. oben die Tabelle.) Tatsächlich traf diese Vermutung zu, denn bei der Nitrierung des Produktes entstand ausschließlich und in vorzüglicher Ausbeute das bekannte Trinitroderivat vom Schmp. 185°.

Die Frage, ob sich bei diesem Versuch das Pseudocumol erst während der Destillation gebildet hat, oder ob es ganz oder zum Teil schon in dem ursprünglichen Präparat enthalten, also bereits bei

der Zersetzung des hydroaromatischen Alkohols entstanden war, müssen wir offen lassen. Zu ihrer Entscheidung wären größere Quantitäten chemisch reinen Methenderivates, als uns schließlich noch zur Verfügung standen, erforderlich gewesen. Wir haben uns daher vorläufig mit der Feststellung begnügt, daß jedenfalls die Umlagerung des entstehenden oder fertig gebildeten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffes in ein Benzolderivat in anderer Weise verläuft, wie bei den entsprechenden chlorhaltigen Verbindungen.

Allerdings fehlt es auch für diese Art von Umwandlung nicht an Analogien, denn dieselben chlorierten Alkohole und Methenderivate, die beim Erhitzen das chlorhaltige Radikal in die Seitenkette treten lassen, lagern sich, wie früher mitgeteilt wurde, unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure nach dem Schema:



um. Eine Erklärung für den verschiedenen Verlauf der Umlagerungen läßt sich noch nicht geben.

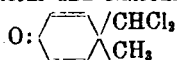
Als hydroaromatische, dreifach ungesättigte Verbindung wird das Methenderivat schon in der Kälte von Kaliumpermanganat sofort oxidiert. Der Körper lagert ferner leicht Brom an, doch konnte bisher kein einheitliches Additionsprodukt gefaßt werden, da bereits vor Beendigung des Anlagerungsprozesses die Abspaltung von Bromwasserstoff beginnt. Natrium und feuchter Äther reduzieren die Methenverbindung; Vorversuche lassen vermuten, daß dabei verschiedene Kohlenwasserstoffe neben einander entstehen.

Im allgemeinen haben die bisherigen Versuche gezeigt, daß die Kohlenwasserstoffe der Semibenzolreihe beständiger sind, als man nach dem Verhalten ihrer Halogenderivate erwarten durfte. Es soll daher versucht werden, noch einige homologe Verbindungen darzustellen und das chemische Verhalten dieser Körpergruppe näher zu studieren.

Experimentelles.

1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4.

Das aus *p*-Kresol, Chloroform und Natronlauge entstehende Ketone



wird in Portionen von je 19 g nach der früher¹⁾ angegebenen Vorschrift mit Magnesiumjodmethyl in einen tertiären Alkohol verwandelt. Man zersetzt

¹⁾ B. 38, 1705 [1905].

dabei das primäre Kondensationsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung oder stark verdünnter Essigsäure, wäscht die ätherische Lösung des Alkohols mit Wasser und füllt mit feuchtem Äther zum Liter auf. Diese Flüssigkeit gibt man in Portionen zu 30 g Natriumdraht, der in 300 g Äther eingepreßt ist. Sobald die anfangs lebhaft entwickelte Wasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, fügt man von Zeit zu Zeit durch den Rückflußkühler etwas Wasser hinzu — im ganzen etwa 10 ccm — und hält in dieser Weise die Reduktion etwa 24 Stunden im Gang. Bei den ersten Versuchen filtrierte man darauf den Äther vom Natriumschlamm ab und verarbeitete Filtrat und Rückstand gesondert auf Trimethylcyclohexadienol, wobei man etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtansbeute aus dem ersten, $\frac{2}{3}$ aus dem zweiten gewann. Später fügte man ohne Trennung zu dem Reaktionsgemisch sehr vorsichtig unter stetem Umschütteln solange Wasser hinzu, bis alles Natrium verbraucht war, hob die ätherische Schicht ab, trocknete über Natriumsulfat und destillierte den Äther aus einem lauwarmer Wasserbade zum größten Teil ab. Die so gewonnenen, konzentrierten, ätherischen Lösungen von 3—4 Versuchen wurden vereinigt und darauf im Vakuum fraktioniert, wobei die Vorlage durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt wurde.

Bei der Destillation fängt man zunächst alles auf, was bei einem Druck von etwa 15 mm bis ungefähr 50° übergeht. Dann pflegt das Thermometer zu steigen, und man sammelt als zweite Fraktion das zwischen 60° und 100° Übergehende. Darauf steigt das Thermometer wieder rasch, und man erhält nunmehr eine letzte Fraktion von etwa 125 — 145° .

Die erste Fraktion besteht zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen, die durch Zerfall der tertiären Alkohole und weitere Hydrierung der dadurch entstandenen Methenderivate gebildet worden sind. Daneben enthält sie regelmäßig etwas von dem in der Überschrift genannten Alkohol, der sich bei längerem Stehen aus der gekühlten Flüssigkeit in langen, durchsichtigen, glänzenden Spießen auszuscheiden pflegt.

Versuche, aus diesen niedrig siedenden Reduktionsprodukten eine Substanz von konstantem Siedepunkt herauszufractionieren, blieben erfolglos. Auch die weitere Behandlung des Gemisches mit Natrium und feuchtem Äther lieferte kein einheitliches Produkt. Aus den Werten der Elementaranalyse, dem Verhalten der Substanzen gegen Brom und aus den Dichten, die zwischen 0.814 und 0.820 (20°) lagen, ist zu schließen, daß sich regelmäßig Gemische von Kohlenwasserstoffen der Formeln C_9H_{14} und C_9H_{16} gebildet hatten. Die Einzelheiten dieser Untersuchungen können übergangen werden.

Die zweite Fraktion erstarrt in der Vorlage sofort oder nach kurzem Stehen und stellt den gewünschten hydroaromatischen Alkohol bereits in annähernd reiner Form dar. Bei wiederholter Destillation pflegt fast die ganze Masse innerhalb weniger Grade überzugehen;

beispielsweise wurde bei einem Versuch ein geringer Vorlauf bis 65° erhalten; darauf folgte die Hauptmenge zwischen 66° und 69.5° unter 18 mm Druck; im Kolben blieb nur ein kleiner Rest zurück.

Die Hauptfraktion der zweiten Destillation bildet in der Vorlage eine harte, weiße Krystallmasse, die bei der richtigen Temperatur oder höchsten 1° tiefer schmilzt. Spuren von Feuchtigkeit können durch Abpressen zwischen Filtrierpapier beseitigt werden.

Die dritte Fraktion ist stark chlorhaltig und besteht aus unangegriffenem Ausgangsmaterial, d. h. aus dem 1.4-Dimethyl-1-dichlor-methyl-cyclohexadien-2.5-ol-4 (vergl. S. 1607).

Das Trimethyl-cyclohexadienol bildet farblose, glänzende Nadeln, schmilzt konstant bei 43—44°, ist in allen organischen Mitteln leicht löslich und wird auch von Wasser schon in der Kälte ziemlich reichlich aufgenommen. Entsprechend seinem durchdringenden Geruch verflüchtigt sich der Körper rasch, wenn er lose ausgebreitet an der Luft liegt, obwohl er unter gewöhnlichem Druck erst bei 169—170° siedet. Dabei ist noch zu bemerken, daß nur völlig reine Präparate ohne Vakuum unzersetzt destillierbar sind; enthält ein Präparat noch Spuren des chlorhaltigen Alkohols, so tritt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck völlige Zersetzung ein, da jene Substanz bei so hoher Temperatur Chlorwasserstoff abspaltet und dieser den chlorfreien Alkohol zerstört.

0.3346 g Sbst.: 0.9516 g CO₂, 0.2997 g H₂O. — 0.3647 g Sbst.: 1.0430 g CO₂, 0.3332 g H₂O.

C₉H₁₄O. Ber. C 78.2, H 10.1.
Gef. » 77.6, 78.0, » 10.0, 10.2.

Über die charakteristische Neigung des Alkohols zur Wassererspaltung ist schon im allgemeinen Teil berichtet worden. Bei Versuchen zur Darstellung eines Phenylurethans wurde daher lediglich Diphenylharnstoff neben Kohlenwasserstoff erhalten.

1.1-Dimethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5.

Da zu befürchten war, daß Mineralsäuren den durch Wassererspaltung aus dem Carbinol entstehenden hydroaromatischen Kohlenwasserstoff polymerisieren oder umlagern könnten, versuchten wir anfangs, das Semibenzol aus dem Alkohol mit Hilfe von verdünnter Essigsäure darzustellen. Die so erhaltenen Präparate zeigten jedoch nach kurzem Stehen saure Reaktion, auch wenn zuvor durch Schütteln mit Sodalösung alle Essigsäure entfernt worden war. Vermutlich bildet sich bei der Reaktion neben dem Kohlenwasserstoff eine gewisse Menge des Carbinolacetates, das sich dann beim Stehen unter Abspaltung von Essigsäure zersetzt.

In der Folge haben wir regelmäßig 10-prozentige Schwefelsäure benutzt und den Alkohol unter Zusatz einiger Eisstückchen etwa 20 Minuten kräftig damit geschüttelt. Den gebildeten Kohlenwasserstoff in Äther aufzunehmen, empfiehlt sich nicht, da man beim Absaugen des Äthers Verluste erleidet und sich außerdem der Kohlenwasserstoff dabei bereits verändern kann. Man trennt vielmehr das ausgeschiedene Öl im Scheidetrichter vom Wasser, läßt es etwa 1 Std. über Chlorcalcium stehen und gießt dann durch ein trocknes Filter. Die Ausbeuten sind sehr gut, denn es wurden beispielsweise aus 9 g Alkohol 6.7 g Methenderivat erhalten.

Die Verbindung ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl von angenehmem, süßlichem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. Im Wasserstoffstrom siedet sie bei einem Druck von 23 mm etwas unter 50°; jedenfalls liegt ihr Siedepunkt tiefer als der der isomeren Benzolderivate. An der Luft verändert sich der Körper schnell, dagegen polymerisieren sich reine, eingeschmolzene Präparate nur mäßig rasch. Als Beleg führen wir die Konstanten eines Präparates vor (a) und nach (b) 24-stündigem Stehen hier an.

	d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
a)	0.8396	1.5004	1.5060	+ 1.82	+ 1.92	+ 53%	+ 58%
b)	0.8411	1.5010	1.5066	+ 1.77	+ 1.87	+ 53%	+ 58%

Bei längerem Aufbewahren verwandelt sich die Substanz in eine zähflüssige Masse.

Die Verbrennungen der Substanz, die bei diesen leicht veränderlichen und flüchtigen Verbindungen immer gewisse Schwierigkeiten bieten, sind nicht ganz befriedigend ausgefallen, da einmal der Wasserstoffgehalt, ein andermal der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde, und bei einer dritten Analyse durch einen unglücklichen Zufall die Kohlensäurebestimmung verloren ging. Da weiteres frisches Material nicht zur Verfügung stand und die Gesamtheit der Analysen, sowie die Entstehungsweise des Körpers an seiner empirischen Zusammensetzung keinen Zweifel ließen, haben wir geglaubt, auf eine nochmalige Verbrennung verzichten zu dürfen.

0.2561 g Sbst.: 0.8473 g CO₂, 0.2072 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 0.5886 g CO₂, 0.1640 g H₂O. — 0.1819 g Sbst.: 0.1646 g H₂O.

C₉H₁₂. Ber. C 90.0, H 10.0.

Gef. » 90.2, 88.9, » 9.1, 10.2, 10.1.

Von den Beobachtungen, die zur Bestimmung der physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffs dienen, geben wir hier nur diejenigen wieder, die sich auf das im allgemeinen Teil besprochene Präparat in seinen verschiedenen Reinheitsstufen beziehen. I bedeutet im Folgenden wieder das ursprüngliche Produkt, II—IV das Produkt nach ein-, zwei- und dreimaliger Rektifikation.

	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t
I.	0.8687 (15.65°)	1.50363	1.50850	1.52136	1.53292 (15.45°)
II.	0.8552 (15.4°)	1.50256	1.50773	1.52094	1.53301 (14.85°)
III.	0.8430 (15.75°)	1.50277	1.50838	1.52262	1.53574 (14.8°)
IV.	0.8430 (15.2°)	1.50309	1.50861	1.52298	1.53610 (14.95°)

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. } I.	40.90	41.24	1.21	1.99
	II.	41.82	1.28	2.11
	III.	42.46	1.39	2.30
	IV.	42.50	1.40	2.31
Ber. für $C_9H_{12}\beta$	39.88	40.16	0.91	1.46
EM (IV)	+ 2.23	+ 2.34	+ 0.49	+ 0.85
EΣ (IV)	+ 1.86	+ 1.95	+ 54%	+ 58%

Die im allgemeinen Teil zum Vergleich angeführten optischen Werte von Pseudocumol, Mesitylen und *p*-Methyl-äthyl-benzol sind aus den folgenden Bestimmungen berechnet worden.

Pseudocumol.

Untersucht wurde ein sehr reines Präparat, das von der Firma Friedr. Witte in Rostock stammte und vor der Untersuchung frisch destilliert wurde.

$d_4^{14.1} = 0.8805$. — $n_\alpha = 1.50316$, $n_D = 1.50780$, $n_\beta = 1.51904$, $n_\gamma = 1.52878$ bei 13.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}\beta$	39.88	40.16	0.91	1.46
Gef.	40.32	40.64	1.07	1.72
EM	+ 0.44	+ 0.48	+ 0.16	+ 0.26
EΣ	+ 0.37	+ 0.40	+ 18%	+ 18%

Die von uns erhaltenen Werte stimmen gut mit älteren Beobachtungen von Landolt und Jahn¹⁾ und von Perkin sen.²⁾ überein.

Mesitylen.

Herkunft und Reinigung wie beim Pseudocumol.

$d_4^{14.4} = 0.8697$. — $n_\alpha = 1.49774$, $n_D = 1.50228$, $n_\beta = 1.51333$, $n_\gamma = 1.52311$ bei 14.2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}	39.88	40.16	0.91	1.46
Gef.	40.45	40.76	1.07	1.73
EM	+ 0.57	+ 0.60	+ 0.16	+ 0.27
EΣ	+ 0.47	+ 0.50	+ 18%	+ 18%

Auch hier ist die Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren befriedigend.

¹⁾ Ph. Ch. 10, 303 [1892].

²⁾ Soc. 77, 279 [1900].

p-Methyl-äthyl-benzol.

Das Präparat war durch Reduktion des 1-Methyl-4-[β,β -dichloräthyl]-benzols mit Natrium und siedendem Alkohol dargestellt worden.

$d_4^{15.8} = 0.8664$. — $n_a = 1.49325$, $n_D = 1.49750$, $n_\beta = 1.50831$, $n_\gamma = 1.51779$ bei 15.2° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}\bar{5}$	39.88	40.16	0.91	1.46
Gef.	40.28	40.57	1.04	1.69
EM	+ 0.40	+ 0.41	+ 0.13	+ 0.23
E Σ	+ 0.33	+ 0.34	+ 14%	+ 16%

Endlich geben wir noch die Werte für das bei der Reindarstellung des Methenderivates als Umlagerungsprodukt erhaltene Pseudocumol wieder.

$d_4^{15.8} = 0.8824$. — $n_a = 1.50252$, $n_D = 1.50702$, $n_\beta = 1.51825$, $n_\gamma = 1.52818$ bei 14.8° .

M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
40.17	40.47	1.05	1.71

1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2.5-ol-4.

Der bei den Reduktionsversuchen unverändert zurückgewonnene Anteil des chlorhaltigen Alkohols ging bei der Destillation als zähflüssiges Öl über, das allmählich erstarrte. Die so erhaltenen Produkte schmolzen stets unscharf, beispielsweise zwischen 48° und 65° oder 55° und 65° , enthielten also die beiden isomeren Formen des Alkohols. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther ließ sich daraus die hochschmelzende Modifikation — Schmp. 96° — leicht isolieren.

Wurde das Gemisch der beiden Isomeren erneut destilliert, so ging es ganz konstant über, beispielsweise bei $126 - 127^\circ$ unter 14 mm Druck, und erstarrte wieder zu einer Krystallmasse, die ungefähr den gleichen Schmelzpunkt besaß wie zuvor. Daraus ergibt sich erstens, daß eine Umwandlung des einen Isomeren in das andere während der Destillation nicht oder wenigstens nicht in merklicher Weise stattfindet, und zweitens, daß der Alkohol vollkommen unzeretzt siedet.

Anders verhalten sich, wie bereits im allgemeinen Teil hervorgehoben wurde, Präparate des Alkohols, die nicht mit Natrium in Berührung gekommen sind. Ein auf gewöhnliche Weise, jedoch ohne Verwendung irgend einer Säure, dargestelltes Präparat der beiden Isomeren, das nach zweimaligem Umkrystallisieren bei $58 - 64^\circ$ schmolz, wurde unter einem Druck von 14—15 mm destilliert. Noch bevor die Masse regelmäßig siedete, trat im Ablaufrohr eine schwache Trübung auf. Das Destillat erstarrte weder beim Kratzen, noch beim Abkühlen, und die optische Untersuchung ergab, daß ein Gemisch

von unverändertem Alkohol und Wasserabspaltungsprodukt vorlag. Über Nacht schied das anfangs klare Öl Wassertropfen ab; ein Zeichen, daß die begonnene Zersetzung weitere Fortschritte gemacht hatte.

Bemerkt sei noch, daß alle gewöhnlichen Präparate des chlorhaltigen Alkohols, auch wenn sie sorgfältig durch Umkrystallisieren gereinigt worden waren, nach etwa 14 Tagen vollkommen zerflossen waren, während eine eingeschmolzene Probe des Alkohols, die bei einem jener Reduktionsversuche gewonnen wurde, noch jetzt, nach einem Vierteljahr, anscheinend unverändert ist.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des gechlorten Alkohols gegen konzentrierte Schwefelsäure geprüft, um festzustellen, ob er die gleiche Umwandlung erleidet, wie einige homologe Verbindungen, die früher in dieser Richtung untersucht wurden. Dies ist der Fall, denn wenn man die tief rotviolette Lösung des Alkohols in eiskalter Schwefelsäure nach einigem Stehen in Wasser eingießt, tritt alsbald kräftiger Aldehydgeruch auf. Wasserdampf treibt ein Öl über, das ein Semicarbazon vom Schmp. 227° — bei langsamem Erhitzen — liefert. Bei der gleichen Temperatur schmilzt das Semicarbazon vom 1.3-Dimethyl-benzaldehyd-4¹⁾; auch wurde die Identität beider Präparate durch eine Mischprobe festgestellt.

Der chlorhaltige Alkohol wird also, ebenso wie sein Wasserabspaltungsprodukt, durch Schwefelsäure in diesen Xylylaldehyd verwandelt.

Greifswald, Chemisches Institut.

210. Siegfried Hilpert und Johannes Beyer: Über Eisenoxyduloxyde und Eisenoxydul.

(Eingegangen am 8. Mai 1911.)

Die Oxyde des Eisens sind in Anbetracht ihrer Wichtigkeit und Verbreitung noch keineswegs häufig Gegenstand rein chemischer Untersuchungen gewesen. Die neueren Forschungen haben vielmehr die physikalisch-chemische Richtung eingeschlagen. Man verfolgte die Änderung in Druck und Zusammensetzung von Gasphasen über den Oxyden, resp. ihren Gemischen mit Metallen, und setzte diese dabei als bekannt voraus. Die Annahme eines glatten Reaktionsverlaufes zwischen den Oxyden des Eisens und gasförmigen Reduktionsmitteln

¹⁾ A. 352, 284, 294 [1907].