

57 ccm (0°, 760 mm), dessen Zusammensetzung sich auf Grund vorstehender Analyse zu 22.23 ccm Äthylen, 11.97 ccm Acetylen und 22.8 ccm Äthan berechnet. Für die Bildung der angegebenen Mengen Äthylen und Äthan sind $22.23 + 2 \times 22.8 = 67.83$ ccm Wasserstoff erforderlich. Unter Berücksichtigung der im angewandten Acetylen vorhandenen, ungefähr 2 Vol.-Proz. betragenden Verunreinigungen steht der berechnete Wasserstoffverbrauch in befriedigender Übereinstimmung mit der gegebenen Menge von 65.75 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Unverbraucher Wasserstoff kann im Reaktionsprodukt nicht vorhanden gewesen sein.

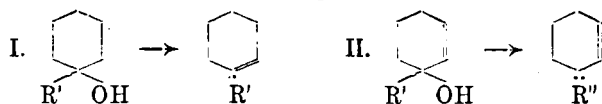
Ein Vergleich des Ergebnisses der vorstehend angeführten vier Versuche mit dem der schon mitgeteilten, analogen Hydrogenisationsversuche unter Verwendung von Palladiumhydrosol (l. c.) ergibt, daß die Reduktion mit Platinhydrosol erheblich langsamer verläuft wie mit Palladium und daß auch die Halbreduktion des Acetylens einen weniger glatten Verlauf nimmt zugunsten der Äthanbildung (Ganzreduktion), die bei Verwendung von Palladiumhydrosol fast ganz ausgeschlossen werden kann.

Die Feststellung, ob sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen auch mit Platinhydrosol höhere Äthylenausbeuten erzielen lassen werden, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

150. K. v. Auwers und W. Treppmann: Zur Kenntnis ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

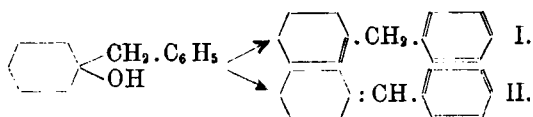
Aus den Arbeiten Wallachs geht hervor, daß gesättigte hydroaromatische Alkohole bei der Abspaltung von Wasser ausschließlich oder überwiegend Kohlenwasserstoffe mit endocyclischer Doppelbindung liefern. Andererseits konnten Auwers und Peters¹⁾ zeigen, daß aus ungesättigten cyclischen Carbinolen bei demselben Vorgang Diene entstehen, in denen sich die eine der beiden Doppelbindungen in semicyclischer Lage befindet:



¹⁾ B. 43, 3076 [1910].

Allerdings ist diese zweite Reaktion bisher nur an einigen wenigen Beispielen untersucht worden, so daß es noch fraglich ist, ob sie regelmäßig stattfindet.

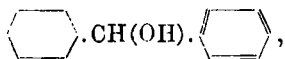
Inzwischen haben wir uns mit einem anderen, verwandten Problem beschäftigt. Nach der oben angeführten Regel sollte aus 1-Benzyl-cyclohexanol-1 das 1-Benzyl-cyclohexen-1 (I) entstehen. Da jedoch andererseits eine gewisse Neigung zur Bildung konjugierter Systeme von Doppelbindungen besteht, war es denkbar, daß in diesem Fall ausnahmsweise eine Verbindung mit semicyclischer Doppelbindung, nämlich das Benzyliden-cyclohexan (II), gebildet werden würde:



Als wir unsere Untersuchung über die fragliche Verbindung begannen, war uns nur eine kurze Notiz von Sabatier und Mailhe¹⁾ über den fraglichen Kohlenwasserstoff bekannt, die ihn aus dem Benzyl-cyclohexanol durch Erhitzen mit Chlorzink oder Essigsäureanhydrid erhalten, die Frage nach seiner Konstitution aber noch offen gelassen hatten. Erst später entdeckten wir, daß sich auch Klages und Friedemann²⁾ mit der Substanz beschäftigt und bereits Versuche zur Aufklärung ihrer Struktur angestellt haben. Aus der Tatsache, daß die Verbindung sich spektrochemisch annähernd normal verhält und durch Natrium und siedenden Alkohol nicht reduziert wird, schlossen die genannten Autoren, daß die vierte Doppelbindung im Molekül des Körpers sich nicht in konjugierter Lage zum Benzolkern befinden könne, die Substanz somit als Benzyl-cyclohexen aufzufassen sei.

Wir kamen zu dem gleichen Ergebnis und können im wesentlichen die Beobachtungen von Klages und Friedemann bestätigen. Immerhin schienen weitere Beweise für die Konstitution der Verbindung erwünscht, zumal sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat hauptsächlich Benzoesäure liefert, was sich zwar mit der angenommenen Formel verträgt, jedoch ebensogut, wenn nicht noch besser, mit der zweiten Formel vereinbar ist.

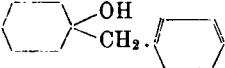
Wir suchten daher dieses Isomere, das Benzyliden-cyclohexan, aus dem Phenyl-cyclohexyl-carbinol:

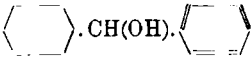


¹⁾ C. r. 138, 1323 [1904].

²⁾ Friedemann, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1907.

zu gewinnen, um durch unmittelbaren Vergleich der beiden Präparate jeden Zweifel auszuschließen. Auch diesen Versuch haben bereits Sabatier und Mailhe¹⁾ angestellt, aber schon die kurze Beschreibung ihres vermeintlichen Benzyliden-cyclohexans läßt erkennen, daß der Körper dem Benzyl-cyclohexen sehr ähnelt oder gar identisch mit ihm ist. In der Tat fanden wir, daß die aus den beiden isomeren Alkoholen gewonnenen Kohlenwasserstoffe ein und dieselbe Substanz darstellen, wenn auch die nach verschiedenen Verfahren bereiteten Präparate kleine Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen. Im Folgenden sind die wichtigsten Konstanten der einzelnen Präparate nebst ihren Darstellungsweisen zusammengestellt²⁾:

Aus 	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma \gamma} - \Sigma \alpha$
und $ZnCl_2$ (S. u. M.) . . .	138° (20'')	0.965	—	—	—
» $H_2C_2O_4$ (Kl. u. Fr.) . . .	133° (14'')	0.964	1.5407	+ 0.07	+ 12 %
» $KHSO_4$ (A. u. Tr.) . . .	125° (11'')	0.962	1.5449	+ 0.28	+ 18 %

Aus 	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma \gamma} - \Sigma \alpha$
und $ZnCl_2$ (S. u. M.) . . .	138° (20'')	0.964	—	—	—
» $KHSO_4$ (A. u. Tr.) . . .	125° (13'')	0.961	1.5438	+ 0.28	+ 16 %
» $H_2C_2O_4$ (A. u. Tr.) . . .	140° (22'')	0.959	1.5453	+ 0.43	+ 18 %
» P_2O_5 (A. u. Tr.) . . .	133° (19'')	0.964	1.5416	+ 0.08	+ 10 %

Die Einzelwerte weichen etwas mehr von einander ab, als es sonst bei einfach ungesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen der Fall zu sein pflegt, doch folgt daraus nicht, daß die aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Produkte dem Wesen nach verschieden von einander sind, da die Präparate gleicher Herkunft auch unter sich solche Verschiedenheiten aufweisen. Nach Analogien wird man vielleicht vermuten dürfen, daß der als Hauptprodukt entstehende Kohlenwasserstoff je nach der Natur des zur Wasserentziehung angewandten Mittels und den sonstigen Versuchsbedingungen in wechselnder Menge etwas von der isomeren Verbindung beigemischt enthält, doch ist dies im einzelnen nicht geprüft worden.

Es findet somit bei der Abspaltung von Wasser aus einem der beiden Alkohole gleichzeitig eine Verschiebung der Doppelbindung

¹⁾ C. r. 189, 345 [1904].

²⁾ Die Zahlen sind durch Umrechnung der Originalwerte in bekannter Weise erhalten worden; die Beobachtungen von Friedemann sind außerdem zuvor mit den Eisenlohrschen Atomrefraktionen neu berechnet worden.

statt, und es blieb weiter die Aufgabe, die Konstitution des Produkts beider Reaktionen eindeutig zu bestimmen.

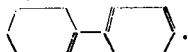
Vom spektrochemischen Standpunkt aus kann allerdings ein Zweifel in dieser Hinsicht nicht bestehen. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe ohne »aktive« Konjugationen haben entweder normales oder schwach gesteigertes Brechungsvermögen; namentlich bei Verbindungen mit mehreren Seitenketten findet man häufig Exaltationen der spezifischen Refraktion von + 0.3 bis etwa + 0.5. Dagegen pflegen die Werte für die molekulare und spezifische Dispersion um 12—20% über den berechneten zu liegen; auch noch etwas größere Überschüsse kommen vor. Dem entsprechen die für den fraglichen Kohlenwasserstoff gefundenen Zahlen, denn aus ihnen berechnet sich im Mittel $E\Sigma_D = + 0.23$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = + 15\%$; die Verbindung erscheint danach als ein normales Benzolderivat.

Für das Benzyliden-cyclohexan wären dagegen ganz erheblich größere Exaltationen zu erwarten. Mit der Atomgruppierung

I. $\begin{array}{l} -\text{CH}_2 \\ -\text{CH}_2 \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wäre es etwa dem β, β -Dimethyl-styrol

II. $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ an die Seite zu stellen, für das $E\Sigma_D =$

+ 0.70 und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = + 32\%$ beträgt. Ähnliche Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens müßte daher aller Voraussicht nach das Benzyliden-cyclohexan mindestens aufweisen; wahrscheinlich sogar noch etwas höhere, da die semicyclische Lage der einen Doppelbindung vermutlich eine weitere Steigerung bewirken würde. Bei dem Molekulargewicht des Körpers — 172 — würde zudem jener Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens eine solche der molekularen von rund + 1.2 entsprechen¹⁾; man würde es also mit einem Körper zu tun haben, dessen abnorm hohes Brechungsvermögen selbst durch ziemlich beträchtliche Beimengungen nicht verdeckt werden könnte.

Daß die oben angestellte Berechnung nicht unbegründet ist, d. h. daß die bei den Styrolen gesammelten spektrochemischen Erfahrungen auf diese Verbindungen übertragen werden dürfen, beweist das optische Verhalten des 1-Phenyl-cyclohexens-1, .

Seiner Bauart nach ist dieser Körper mit einem α -substituierten Styrol zu vergleichen, denn er enthält in seinem Molekül wie diese

¹⁾ Friedemann berechnet einen erheblich niedrigeren Wert, da damals die von Auwers und Eisenlohr aufgefundenen zahlenmäßigen Gesetzmäßigkeiten noch nicht bekannt waren.

die Atomfolge $\cdot\text{C}:\text{C}:\text{C}_6\text{H}_5$, d. h. ein zweimal gestörtes konjugiertes System.

Dementsprechend ähneln seine spektrochemischen Konstanten sehr denen jener Styrole, wie am besten ein Vergleich der $E\Sigma$ -Werte des α -Methyl-styrols und des Phenyl-cyclohexens — Mittel aus zwei Beobachtungsreihen — beweist.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
α -Methyl-styrol	+ 0.62	+ 0.66	+ 31 %	+ 32 %
1-Phenyl-cyclohexen-1 . .	+ 0.65	+ 0.69	+ 33 %	+ 37 %

Es sei bemerkt, daß auch Klages und Friedemann¹⁾ diese Verbindung optisch untersucht und auf die Exaltation ihres Brechungsvermögens hingewiesen haben. Sie fanden die Refraktion etwas niedriger als wir, die Dispersion dagegen ebenso hoch. Beobachtungen von Bauer²⁾, die erst nach unserer Untersuchung erschienen, lieferten ähnliche Werte. (Näheres vergleiche im experimentellen Teil.)

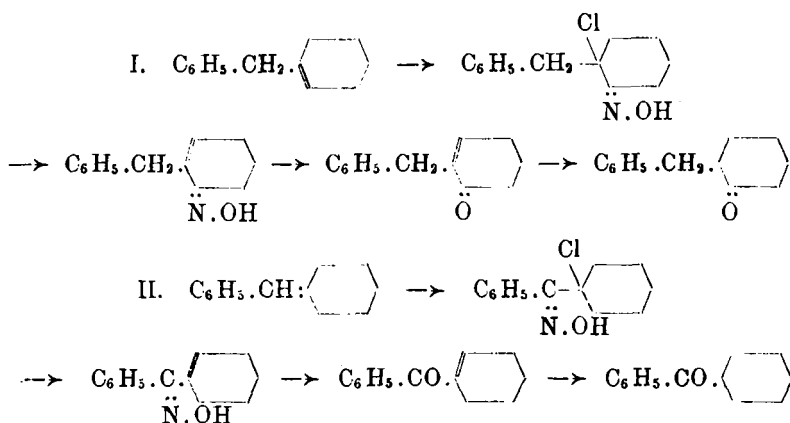
Nach alledem darf der schon von Klages geführte spektrochemische Beweis für die Konstitution des Benzyl-cyclohexens als sicher bezeichnet werden, während die chemische Untersuchung des Körpers bisher keine durchschlagenden Gründe für die eine oder die andere Formel ergeben hatte. Daß aus dem Verlauf der Oxydation in diesem Fall kein bestimmter Schluß gezogen werden kann, wurde bereits bemerkt. Aber auch die Tatsache, daß die Verbindung durch siedenden Alkohol und Natrium nicht reduziert wird, bildet entgegen der Ansicht von Friedemann kein Argument gegen die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, denn Klages³⁾ hat gezeigt, daß β,β -Di-alkylstyrole, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CRR}'$ und andere Verbindungen mit einer Gruppe $\cdot\text{C}:\text{CRR}'$ von diesem Reduktionsmittel nicht angegriffen werden. Nach diesem Schema ist aber auch das Benzyliden-cyclohexan gebaut; es wäre also keineswegs verwunderlich, wenn sich diese Substanz gleichfalls schwer reduzieren ließe, wenn sich auch nicht mit Sicherheit voraussehen läßt, ob die Analogie im chemischen Verhalten tatsächlich so weit geht.

Um den noch fehlenden chemischen Beweis für die Konstitution des Kohlenwasserstoffs zu erbringen, haben wir den Körper schließlich mit Hilfe eines von Wallach ausgearbeiteten Verfahrens über das Nitroschlorid in ein ungesättigtes Keton übergeführt und dieses

¹⁾ Dissertation S. 12.

²⁾ A. ch. [9] 1, 384 [1914]. ³⁾ B. 37, 1722, 3987 [1904].

darauf nach Paal hydriert. Je nach der Natur des Ausgangsmaterials mußte dabei folgende Reihe von Verbindungen entstehen ¹⁾:



Von den Endgliedern der beiden Reihen ist das zweite, das Benzoyl-cyclohexan, bekannt und leicht zugänglich, denn es kann durch Oxydation des Phenyl-cyclohexyl-carbinols gewonnen werden. Das bei unseren Versuchen schließlich erhaltene gesättigte Keton war nun nicht identisch mit jenem Keton. Allerdings schmolz sein Semicarbazon nahezu bei der gleichen Temperatur — 166–167° — wie das Semicarbazon einer zum Vergleich dargestellten Probe von Benzoyl-cyclohexan — 168–169° —, aber ein Gemisch beider Präparate zeigte eine starke Schmelzpunktsdepression. Außerdem konnte das neue Keton bisher nur als Öl erhalten werden, während das bekannte Isomere ein gut krystallisierender Körper vom Schmp. 54° ist. Danach kann der Körper nur das isomere 1-Benzyl-cyclohexanon-2 sein. Einige Vorversuche, ein Vergleichspräparat dieser Substanz auf anderm Wege darzustellen, z. B. durch Hydrierung des Monobenzal-cyclohexanons oder durch Benzylierung des Cyclohexanons, verliefen nicht befriedigend und wurden vorläufig abgebrochen, da an der Konstitution des gewonnenen Ketons auch ohne weitere Bestätigung nicht gezweifelt zu werden brauchte.

Über die einzelnen, bei dieser Gelegenheit dargestellten Körper sei noch Folgendes bemerkt:

Das Nitrosochlorid schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 106° und 110° und bildet sich mit gleicher Leich-

¹⁾ Der Einfachheit halber ist der aus dem Nitrosochlorid zunächst entstehende Körper als Oxim formuliert.

tigkeit, mag der Kohlenwasserstoff aus Benzyl-cyclohexanol oder aus Phenyl-cyclohexyl-carbinol gewonnen sein.

Das durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Chlorid entstehende Nitrosoderivat oder Oxim ist ebenfalls ein gut krystallisierter Körper und schmilzt bei 136—138°.

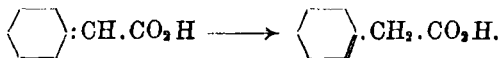
Das zugehörige Keton, das 1-Benzyl-[cyclohexen-5-on-2] ist ein farbloses Öl, das unter 16 mm Druck bei 174° siedet; sein Semicarbazon schmilzt bei 159—161°. Das optische Verhalten des Ketons stimmt vortrefflich zu seiner Struktur, denn die Exaltation der spezifischen Refraktion beträgt bei ihm +0.6; das ist genau der »Normalwert«, der für die Exaltation der Refraktion von Ketonen mit der Atomgruppierung $\begin{matrix} \text{CH}:\text{C}=\text{C}:\text{O} \\ \text{R} \quad \text{R} \end{matrix}$, wie sie in jener Verbindung vorliegt, abgeleitet worden ist¹⁾.

Die Menge des gesättigten Ketons, die erhalten wurde, reichte für eine genaue Bestimmung seiner Konstanten nicht aus.

Nachdem nunmehr auch auf chemischem Wege die Natur des aus Benzyl-cyclohexanol und Phenyl-cyclohexyl-carbinol durch Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffs bestimmt worden ist, steht es fest, daß unter den verschiedenen bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen die Verbindung I regelmäßig ganz oder zum größten Teil in II übergeht:



das endocyclische ungesättigte Isomere ist also beständiger als die Substanz mit konjugiertem System und semicyclischer Doppelbindung. Diese Kohlenwasserstoffe verhalten sich demnach ähnlich wie die einfach ungesättigten hydroaromatischen Carbonsäuren, von denen im allgemeinen auch die Isomeren des zweiten Typus die stabileren Formen darstellen:





Ob es möglich sein wird, unter anderen Bedingungen Kohlenwasserstoffe von der Art des Benzyliden-cyclohexans darzustellen, soll noch geprüft werden; der nächstliegende Weg ist durch die Forschungen Wallachs über die Methenderivate vorgezeichnet. Erleichtert werden diese Versuche dadurch werden, daß man nunmehr

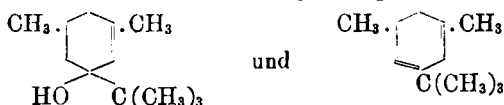
¹⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 29 [1911].

²⁾ Mit der Möglichkeit, daß in Wirklichkeit stets Gleichgewichtsgemische entstehen, in denen die stabile Form sehr überwiegt, muß natürlich, wie in allen ähnlichen Fällen, gerechnet werden.

noch unbedenklicher als zuvor die Struktur der Reaktionsprodukte allein aus ihrem spektrochemischen Verhalten entnehmen dürfen wird.

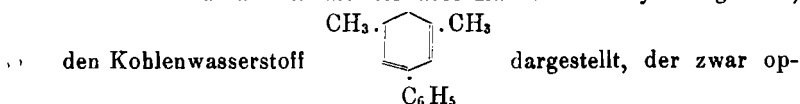
Anhangsweise seien noch kurz Versuche erwähnt, die der weiteren Erforschung cyclischer Diene dienen sollten, jedoch noch nicht zu einem bestimmten Ergebnis geführt haben.

Die Konstitution der eingangs erwähnten Kohlenwasserstoffe vom allgemeinen Schema :C.RR' war in erster Linie gleichfalls aus den optischen Eigenschaften der Verbindungen erschlossen worden. Es war erwünscht, wenn möglich auch Isomere von der Form .CHRR' darzustellen und spektrochemisch zu untersuchen. Zu diesem Zweck versuchte man die Verbindungen:



darzustellen, doch war die Neigung des Magnesium-*tert.*-butylbromids zum Zerfall, wie nach den Erfahrungen anderer Forscher von vornherein zu befürchten war, so groß, daß es uns bisher nicht gelang, die gewünschte Umsetzung auch nur einigermaßen durchzuführen.

Wir haben daraufhin als tertiäres Radikal Phenyl eingeführt,



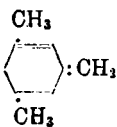
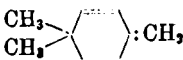
tisch mit jenen Dienen nicht unmittelbar vergleichbar ist, da er keine einfache, sondern eine »gekreuzte« Konjugation besitzt, aber an sich von spektrochemischem Interesse ist. Nach den Untersuchungen von Klages¹⁾ und seinen Mitarbeitern, die Körper von dieser Art, darunter auch jenes 1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadien-3.5, in größerer Zahl dargestellt haben, zeichnen sich nämlich diese Substanzen durch hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aus, doch wiesen die bisher für die einzelnen Konstanten gefundenen Werte zum Teil bedeutende Schwankungen auf. Wir haben Ähnliches beobachtet, denn je nach der Herstellungsweise des genannten Kohlenwasserstoffs wurden Exaltationen der Refraktion und Dispersion von wechselnder Höhe erhalten. Wie die meisten Diene sind eben auch diese Substanzen leicht veränderlich, wobei Polymerisation, Oxydation und Verschiebung der Doppelbindungen in Frage kommen. Die höchsten Exaltationen lieferten uns die Präparate, die nach der Vorschrift von Klages und Friedemann²⁾ durch Zersetzung des Produktes aus Dimethyl-cyclo-

¹⁾ B. 40, 2365 [1907].

²⁾ Dissertation, S. 37.

hexenon und Phenylmagnesiumbromid mit eiskalter 40-prozentiger Schwefelsäure bereitet und durch Destillation im Vakuum gereinigt wurden. Hier wurde beispielsweise $E\Sigma_D = +1.33$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +67\%$ gefunden, was leidlich zu den Beobachtungen von Lembergt¹⁾ und Friedemann stimmt. Wurden dagegen die Präparate aus reinem 1.3-Dimethyl-5-phenyl-[cyclohexen-3-ol-5] durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat dargestellt, so waren ihre Exaltationen wesentlich niedriger, und zwar um so niedriger, je länger und höher erhitzt worden war. Es fand also offenbar eine Polymerisation statt; daher erhitze man die Gemische schließlich nur 5 Minuten, doch können die Produkte auch in dieser kurzen Zeit schon erheblich polymerisiert worden sein. Andererseits liegt bei dem von Klages angewandten Verfahren die Gefahr einer Umlagerung näher, da starke Schwefelsäure bekanntlich eine Verschiebung von Doppelbindungen in cyclischen Verbindungen bewirken kann.

Wie hoch normalerweise die optischen Exaltationen solcher Phenyl-cyclohexadiene etwa sein sollten, läßt sich für diese Substanzen von eigenartigem Bau zurzeit noch nicht mit Sicherheit angeben. Einen Anhaltspunkt gewährt aber folgende Überlegung: Vergleicht man die $E\Sigma$ -Werte des 1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexens-3²⁾ (I), die wir an einem möglichst reinen Präparat noch einmal nachgeprüft haben, mit denen des 1.1-Dimethyl-4-methen-cyclohexadiens-2.5³⁾

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I.		+ 0.99	+ 1.06	+ 38 %	+ 41 %
II.		+ 1.86	+ 1.95	+ 54 %	+ 58 %

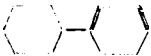
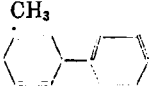
so sieht man, daß der Zutritt der neuen Doppelbindung im Ring eine sehr beträchtliche Steigerung der Exaltationen hervorruft.

Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die Umwandlung eines Phenyl-cyclohexens in ein Phenyl-cyclohexadien von einer ähnlichen Änderung der optischen Eigenschaften begleitet sein wird. Dem tragen die folgenden beiden Zahlenreihen Rechnung:


¹⁾ Dissertation, Heidelberg 1905, S. 17.


²⁾ Auwers und Peters, B. 43, 3079 [1910].

³⁾ Auwers und Müller, B. 44, 1599 [1911].

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
	+ 0.65	+ 0.69	+ 33 %	+ 37 %
	+ 1.24	+ 1.33	+ 59 %	+ 67 %

Man kann daraus mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit folgern, daß das Dimethyl-phenyl-cyclohexadien und die analogen von Klages und seinen Mitarbeitern dargestellten Körper tatsächlich die ihnen von ihren Entdeckern zugeschriebene Struktur besitzen. Sicher ist dieser spektrochemische Schluß jedoch im Gegensatz zu dem oben gezogenen nicht; vielmehr wäre es in diesem Fall nötig, die Konstitution irgend einer dieser Verbindungen auf chemischem Wege einwandfrei zu beweisen.

Die Phenyl-cyclohexadiene nehmen nach den Versuchen der genannten Autoren beim Kochen mit Alkohol und Natrium zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in Phenyl-cyclohexene über, denen Klages die allgemeine Formel  · C₆H₅ erteilt. Das optische Verhalten ist nach den von Klages und seinen Schülern mitgeteilten Beobachtungen mit der angenommenen Formel in Einklang, wovon

wir selber uns an der Verbindung  · C₆H₅ überzeugt haben. Chemische Beweise für die Lage der Doppelbindung fehlen noch; eine weitere Untersuchung dieser Körper ist daher gleichfalls zu wünschen.

Experimentelles.

1-Phenyl-cyclohexen-1. (Molgew. 158.11)¹⁾

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs, das 1-Phenyl-cyclohexanol-1, wurde in bekannter Weise aus Cyclohexanon (12.3 g), Brombenzol (20 g) und Magnesium (3 g) dargestellt. Der rohe Alkohol spaltete bei der Destillation im Vakuum eine geringe Menge Wasser ab und siedete unter 14 mm Druck bei 141—144°. Sabatier und Mailhe²⁾ fanden Sdp.₂₀ = 153°, Friedemann³⁾ gibt Sdp.₁₈ = 148° an. Das Destillat erstarrte zu einer strah-

¹⁾ Mit den angegebenen Molgewichten sind die optischen Daten berechnet.

²⁾ C. r. 138, 1322 [1904].

³⁾ Dissert., S. 19.

igen, weißen Krystallmasse, die nach dem Waschen mit gekühltem Petroläther den richtigen Schmelzpunkt 61° zeigte.

Zur Wasserabspaltung erhitzte man das Carbinol mit der gleichen Menge Kaliumbisulfat $\frac{1}{2}$ Stunde auf $150-160^\circ$ und rektifizierte dann das entstandene Phenyl-cyclohexen unter vermindertem Druck. Es wurden zwei verschiedene Präparate untersucht.

I. Sdp.₁₇ = 133° . — $d_4^{14.0} = 0.9907$; daraus $d_4^{14.2} = 0.9905$. — $d_4^{20} = 0.985$. — $n_\alpha = 1.56612$, $n_D = 1.57157$, $n_\beta = 1.58679$, $n_\gamma = 1.60026$ bei 14.2° . — $n_D^{20} = 1.5690$.

II. Sdp.₁₅ = $126-127^\circ$. — $d_4^{14.9} = 0.9930$; daraus $d_4^{14.7} = 0.9932$. — $d_4^{20} = 0.988$. — $n_\alpha = 1.56636$, $n_D = 1.57180$, $n_\beta = 1.58725$, $n_\gamma = 1.60093$ bei 14.7° . — $n_D^{20} = 1.5694$.

Friedemann und Bauer¹⁾ fanden den Siedepunkt unter 20 mm Druck bei 133° ; für d_4^{20} und n_D^{20} berechnet sich aus ihren Daten 0.991 bzw. 0.992 und 1.5682 bzw. 1.5692.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}$ 4	50.99	51.35	1.17	1.88
Gef. { I	52.08	52.49	1.55	2.55
{ II	51.96	52.37	1.56	2.57
EM (Mittel)	+ 1.03	+ 1.08	+ 0.39	+ 0.68
EZ (»)	+ 0.65	+ 0.68	+ 33 %	+ 36 %

Oxydation. Zu einer Lösung von 8 g Phenylcyclohexen in wäßrigem Aceton fügte man unter häufigem Umschütteln allmählich 16 g fein gepulvertes Permanganat. Die Reaktion war schon nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. vollendet. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich beim Ansäuern ein Öl aus, das rasch zu perlmutterglänzenden, blättrigen Krystallen erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz die Substanz konstant bei $77-78^\circ$ und erwies sich als δ -Benzoyl-valeriansäure.

0.1495 g Sbst.: 0.3824 g CO_2 , 0.0962 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 69.8, » 7.2.

Bauer, der inzwischen diese Säure auf dem gleichen Wege darstellte, gibt denselben Schmelzpunkt an.

Das Semicarbazon der Säure krystallisiert aus Methylalkohol in weißen, verfilzten Nadelchen und schmilzt — mäßig rasch erhitzt — bei 187° . (Bauer²⁾: 183°).

¹⁾ A. ch. [9] 1, 384 [1914].

²⁾ a. a. O. S. 394.

0.1103 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 754 mm)¹⁾.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 16.0. Gef. N 16.0.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon bildet feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 187°.

1-Benzyl-cyclohexen-1. (Molgew. 172.13.)

A. Aus *1-Benzyl-cyclohexanol-1.*

Bei der Darstellung dieses Carbinols aus Cyclohexanon und Magnesiumbenzylchlorid entsteht leicht als Nebenprodukt Dibenzyl, das sich schlecht von dem Alkohol trennen läßt, wenn es in größerer Menge gebildet worden ist. Reine Präparate des Alkohols haben wir bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen gewonnen:

2.4 g Magnesiumspäne überschichtete man mit trockenem Äther und ließ dazu ein Gemisch von 12.7 g Benzylchlorid und der doppelten Menge Äther tropfen²⁾. Dann fügte man die Masse, die nur wenig unverbrauchtes Magnesium enthielt, allmählich zu einer Lösung von 8 g Cyclohexanon in dem doppelten Volumen Äther. Unter lebhaftem Zischen fand die Umsetzung statt, die schließlich durch kurzes Erwärmen — etwa 10 Minuten — auf dem Wasserbade vollendet wurde. Man zersetzte darauf das Reaktionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung, trocknete die abgehobene ätherische Schicht über Natriumsulfat und verjagte den Äther. Das Carbinol hinterblieb als farbloses, dickflüssiges Öl; als dieses jedoch im Vakuum destilliert wurde, erstarrte der zwischen 152° und 157° übergehende Hauptanteil kristallinisch und konnte aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert werden. Die farblosen, langen Nadeln schmolzen bei 57.5—58.5°. Einen ähnlichen Schmelzpunkt 58—60° fand Friedemann, während nach Sabatier und Mailhe³⁾ der Körper bei 33° schmelzen soll.

Das *1-Benzyl-cyclohexen-1* wurde aus dem Alkohol durch einstündiges Erhitzen mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Kaliumbisulfat auf 150—160° erhalten.

Sdp._{11.5} = 125°. — $d_4^{13.4} = 0.9678$; daraus $d_4^{13.2} = 0.9680$. — $d_4^{20} = 0.962$. — $n_a = 1.54303$, $n_D = 1.54769$, $n_\beta = 1.55994$, $n_\gamma = 1.57070$ bei 13.2°. — $n_D^{20} = 1.5449$.

Nach Friedemanns Beobachtungen, der Oxalsäure als wasserentziehendes Mittel benutzte, ist Sdp.₁₄ = 133°, $d_4^{20} = 0.964$, $n_D^{20} = 1.5407$.


¹⁾ Der Stickstoff wurde über 50-prozentiger Kalilauge aufgefangen. Dies gilt auch für die weiter unten mitgeteilten Stickstoffbestimmungen.

²⁾ Vergl. Hell, B. 37, 455 [1904].

³⁾ C. r. 138, 1322 [1904].

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O_2$	55.59	55.96	1.24	2.00
Gef.	56.05	56.45	1.44	2.35
EM	+ 0.46	+ 0.49	+ 0.20	+ 0.35
EΣ	+ 0.27	+ 0.28	+ 16%	+ 18%

Oxydation. 8.5 g Kohlenwasserstoff in wäßrigem Aceton wurden unter Eiskühlung und Rühren langsam mit 12 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nachdem durch Wasserdampf das Aceton und etwas unangegriffenes Ausgangsmaterial abgetrieben worden waren, filtrierte man vom Braunstein ab und schüttelte das erkaltete Filtrat mehrfach mit Äther durch. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb eine weiße, kristallinische Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 105° schmolz. Der Analyse nach lag in der Substanz

vielleicht das Glykol,  $CH_2.C_6H_5$, vor; näher untersucht wurde

der Körper nicht.

0.1621 g Sbst.: 0.4459 g CO_2 , 0.1351 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.7, H 8.8.

Gef. » 75.0, » 9.3.

Aus der alkalischen Lösung konnte beim Ansäuern neben sehr wenig bräunlichem Öl nur Benzoesäure in reichlicher Menge gewonnen werden. Die zu erwartende Ketosäure, in der die Gruppe $C_6H_5.CH_2.CO$ vorkommt, war also offenbar sofort weiter oxydiert worden. Als zum Vergleich Phenyl-essigsäure unter den gleichen Bedingungen mit Permanganat behandelt wurde, bildete sich ebenfalls als Hauptprodukt Benzoesäure.

Nitroschlorid. Wurde mit Äthylnitrit und Salzsäure dargestellt und war identisch mit dem unten beschriebenen Präparat.

B. Aus Phenyl-cyclohexyl-carbinol.

Cyclohexylbromid. Diese Substanz wurde aus Cyclohexanol und Phosphortribromid nach der ausgezeichneten Vorschrift von Kohler und Burnley¹⁾ in theoretischer Ausbeute gewonnen.

Sdp.₇₅₉ = 163°; Sdp.₃₈ = 85°. — $d_4^{15.3} = 1.3310$; daraus $d_4^{14.3} = 1.3322$. — $d_4^{20} = 1.325$. — $n_\alpha = 1.49377$, $n_D = 1.49677$, $n_\beta = 1.50429$, $n_\gamma = 1.51058$ bei 14.3°. — $n_D^{20} = 1.4942$.

Fortey²⁾ fand Sdp. = 162—163°; $d_4^{20} = 1.320^3)$, $n_D^{20} = 1.4932^3)$; woraus sich $M_\alpha = 35.69$ und $M_D = 35.88$ berechnet.

¹⁾ Am. 43, 413 [1910].

²⁾ Soc. 73, 947 [1898].

³⁾ Aus den Originaldaten berechnet.

	M_c	M_D	$M_\beta - M_c$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{11}Br$	35.19	35.35	0.60	0.98
Gef.	35.61	35.79	0.64	1.02
EM	+ 0.42	+ 0.44	+ 0.04	+ 0.04
E Σ	+ 0.26	+ 0.27	+ 7 %	+ 9 %

Phenyl-cyclohexyl-carbinol. 10 g Cyclohexylbromid, das mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt war, ließ man langsam zu 1.5 g mit Äther überschichtetem Magnesium tropfen. Unter lebhafter Reaktion lösten sich etwa $\frac{1}{5}$ des Metalls auf. Darauf gab man langsam unter kräftigem Umschütteln ein Gemisch von 6.5 g Benzaldehyd und dem gleichen Volumen Äther hinzu. Gegen Ende des Zutropfens erstarrte die ganze Masse; man zerdrückte sie und gab dann den Rest des Aldehyds hinzu. Nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salmiaklösung schüttelte man die ätherische Schicht mit Bisulfidlösung durch und verdampfte nach dem Trocknen den Äther. Es hinterblieb ein Öl, das bald erstarrte. Nach dem Waschen mit Petroläther schmolz das Carbinol bei 45° .

Bei den zahlreichen späteren Versuchen, die mit den 5—9-fachen Mengen ausgeführt wurden, verdünnte man den Benzaldehyd mit dem 3-fachen Volumen Äther und rektifizierte das rohe Carbinol im Vakuum. Die Hauptmenge siedete beispielsweise unter 17 mm Druck bei 162° . Die Ausbeute betrug durchschnittlich 70 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther konnte der Schmelzpunkt des Alkohols auf $50-50.5^\circ$ erhöht werden. Sabatier und Mailhe¹⁾ fanden den Schmelzpunkt bei 41° und den Siedepunkt unter 20 mm Druck bei 168° .

1-Benzyl-cyclohexen-1. Von den zahlreichen Präparaten, die nach verschiedenen Methoden dargestellt und dann optisch untersucht wurden, mögen die folgenden drei als Beispiele dienen;

I. Der Alkohol (10 g) wurde mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Kaliumbisulfat 1 Stunde auf $150-160^\circ$ erhitzt. Bei der ersten Destillation siedete der Kohlenwasserstoff unter 15 mm Druck bei $133-134^\circ$; bei der zweiten unter 13 mm Druck bei 125° ²⁾. — $d_4^{14.3} = 0.9656$; daraus $d_4^{13.7} = 0.9663$. — $d_4^{20} = 0.961$. — $n_\alpha = 1.54202$, $n_D = 1.54651$, $n_\beta = 1.55879$, $n_\gamma = 1.56939$ bei 13.7° . — $n_D^{20} = 1.5437$.

II. 10 g Alkohol wurden mit 15 g entwässertor Oxalsäure unter einem Druck von etwa 50 mm im Kohlensäurestrom so hoch erhitzt, daß der gebildete Kohlenwasserstoff abdestillierte. Das Destillat wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und rektifiziert.

¹⁾ C. r. **139**, 343 [1904].

²⁾ Diese Bestimmung scheint zu niedrig ausgefallen zu sein.

Sdp.₂₂ = 139–141°. — $d_4^{14.7} = 0.9638$; daraus $d_4^{14.6} = 0.9639$. — $d_4^{20} = 0.959$. — $n_\alpha = 1.54327$, $n_D = 1.54774$, $n_\beta = 1.56043$, $n_\gamma = 1.57093$ bei 14.6° — $n_D^{20} = 1.5453$.

III. Ein Gemisch gleicher Teile Carbinol und Phosphorpentoxyd wurde allmählich bis auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde von der glasigen Phosphorsäure abgossen, mit Soda geschüttelt, getrocknet und zweimal rektifiziert.

Sdp.₁₉ = 132–133°. — $d_4^{14.2} = 0.9691$; daraus $d_4^{14.1} = 0.9692$. — $d_4^{20} = 0.964$. — $n_\alpha = 1.54009$, $n_D = 1.54426$, $n_\beta = 1.55601$, $n_\gamma = 1.56577$ bei 14.1°. — $n_D^{20} = 1.5416$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber. für $C_{13}H_{16}O$	55.59	55.96	1.24	2.00	
Gef. {	I.	56.06	56.45	1.43	2.32
	II.	56.31	56.70	1.47	2.36
	III.	55.73	56.09	1.36	2.19
EM (Mittel)	+ 0.44	+ 0.45	+ 0.18	+ 0.29	
E Σ (»)	+ 0.26	+ 0.26	+ 15 %	+ 15 %	

Nitrosochlorid. Zu einem Gemisch von 15 ccm Kohlenwasserstoff, 15 ccm Eisessig und 11 ccm Äthylnitrit, das sich in einer Kältemischung befand, tropfte man langsam eine Mischung von 6 ccm roher Salzsäure und 6 ccm Eisessig. Es schied sich ein Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrte. Man ließ noch $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kältemischung stehen, verdünnte dann etwas mit Methylalkohol und filtrierte die Krystalle ab. Ließ man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so zersetzte es sich plötzlich unter starker Wärmeentwicklung, wobei das unten beschriebene Oxim entstand. Das rohe Nitrosochlorid war grünlich gefärbt, wurde aber beim Waschen mit Methylalkohol farblos. Aus den alkoholischen Filtraten krystallisierte beim Stehen noch etwas Nitrosochlorid aus. Die Ausbeute war sehr wechselnd: mitunter wurde reichlich so viel Nitrosochlorid erhalten wie Kohlenwasserstoff angewandt worden war, während in anderen Fällen die Ausbeute unbefriedigend war. Im ganzen wurden aus 120 g Kohlenwasserstoff 52 g reines Nitrosochlorid gewonnen.

Der Körper ist wenig beständig und verwandelt sich auf dem Wasserbad ziemlich bald in ein braunes Öl. Wenn bei der Schmelzpunktbestimmung die Probe in ein vorgewärmtes Bad getaucht und dann rasch erhitzt wurde, so schmolz sie bei 110°; wurde langsamer erhitzt, so fand das Schmelzen zwischen 105° und 107° statt.

0.1737 g Sbst.: 0.1052 g AgCl.

$C_{13}H_{16}ONCl$. Ber. Cl 14.9. Gef. Cl 15.0.

Oxim des 1-Benzyl-cyclohexen-5-ons-2. Das Nitrosochlorid wurde in Mengen von je 6 g mit 6 g wasserfreiem Natriumacetat und 24 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und in die Lösung 1 g konzentrierte Schwefelsäure getropft. Nach dem Erkalten neutralisierte man mit Natronlauge und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Man erhielt nach dem Verjagen des Äthers eine Krystallmasse, die man von einem anhaftenden bräunlichen Öl durch Aufstreichen auf Ton befreite. Zum Schluß wurde der Körper aus Methylalkohol umkrystallisiert. Aus 52 g Nitrosochlorid wurden 16 g reines Oxim erhalten.

Kleine, glasglänzende Nadelchen, die bei 136—138° schmelzen.

0.1808 g Sbst.: 0.5159 g CO₂, 0.1185 g H₂O. — 0.1883 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₃H₁₅ON. Ber. C 77.6, H 7.5, N 7.0.

Gef. » 77.8, » 7.3, » 6.9.

1-Benzyl-[cyclohexen-5-on-2]. Je 5—6 g Oxim wurden 1 Stunde mit 30-proz. Schwefelsäure gekocht. Man neutralisierte darauf die Flüssigkeit annähernd mit Natronlauge, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und rektifizierte schließlich die gesammelten Rückstände unter gewöhnlichem Druck. Aus 16 g Oxim wurden ungefähr 8 g einmal destilliertes Keton erhalten. Für die optische Untersuchung wurde der Körper noch einmal destilliert.

Farbloses Öl, das unter 16 mm Druck bei 174° siedet.

0.1553 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.8, H 7.6.

Gef. » 83.6, » 7.7.

$d_4^{21.2} = 1.0616$; daraus $d_4^{21.65} = 1.0612$. — $d_4^{20} = 1.063$. — $n_D = 1.55746$, $n_D = 1.56277$, $n_B = 1.57641$, $n_\gamma = 1.58865$ bei 21.65°. — $n_D^{20} = 1.5635$.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O [—]	55.59	55.98	1.25	2.02
Gef.	56.49	56.94	1.56	2.58
EM	+ 0.90	+ 0.96	+ 0.31	+ 0.56
EΣ	+ 0.48	+ 0.52	+ 25 %	+ 28 %

Das Semicarbazon der Verbindung krystallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln und schmilzt bei 157—161°.

1-Benzyl-cyclohexanon-2. Die Reduktion des ungesättigten Ketons zur gesättigten Verbindung wollte mit Palladiumchlorür, Gummi arabicum und wäßrigem Methylalkohol nicht gelingen, da das Palladium regelmäßig rasch ausflockte. Erst als ein von der Firma Kalle & Co. bezogenes Präparat von kolloidalem Palladium verwendet wurde

— 0.1 g auf 1 g Keton —, ging die Reduktion in der Schüttelente glatt vonstatten, wobei ungefähr die berechnete Menge Wasserstoff verbraucht wurde. Da durch die verschiedenen vergeblichen Versuche die schon an sich geringe Menge des Ketons sehr zusammengeschrumpft war, konnte das in üblicher Weise isolierte ölige Reduktionsprodukt, das sich als gesättigt erwies, nicht rektifiziert werden, sondern wurde ohne weiteres in sein Semicarbazon verwandelt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper, der weiße Nadeln bildet, konstant bei 166—167°.

Eine vollständige Analyse bewies, daß tatsächlich das Semicarbazon eines gesättigten Ketons $C_{13}H_{16}O$ vorlag.

0.1710 g Sbst.: 0.4304 g CO_2 , 0.1208 g H_2O . — 0.1159 g Sbst.: 17.4 ccm N (14.5°, 730 mm).

$C_{14}H_{19}ON_3$. Ber. C 68.5, H 7.8, N 17.2.

Gef. » 68.6, » 7.9, » 17.1.

Das zum Vergleich aus Benzoyl-cyclohexan oder *asymm.* Hexahydro-benzophenon dargestellte Semicarbazon sah ähnlich wie das Isomere aus und schmolz — aus Methylalkohol umkrystallisiert — nur 2° höher, nämlich bei 168—169°. Ein Gemisch der beiden Substanzen schmolz jedoch schon gegen 120° zusammen.

0.1485 g Sbst.: 22.2 ccm N (14°, 737 mm).

$C_{14}H_{19}ON_3$. Ber. N 17.2. Gef. N 17.2.

1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadien-3.5 (Molgew. 184.13).

1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexanol-5. Der Körper wird leicht und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5 gewonnen. Arbeitet man dabei in konzentrierter ätherischer Lösung, so krystallisiert schon beim Zersetzen der Magnesiumdoppelverbindung ein großer Teil des Alkohols aus; der Rest wird nach dem Verjagen des Äthers gleichfalls in krystallinischem Zustand gewonnen. Aus Benzin läßt sich der Körper gut umkrystallisieren und schmilzt konstant bei 110—111°. Lember¹⁾, der den Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisierte, fand den Schmelzpunkt bei 104°.

Die Beobachtung Lember¹⁾s, daß die Verbindung sich an der Luft und im Exsiccator mehr oder weniger rasch verflüssigt, können wir bestätigen; dagegen lassen sich reine Präparate in zugeschmolzenen Glasröhren monatelang unverändert aufbewahren, scheinen also völlig haltbar zu sein.

¹⁾ Dissertation, S. 16.

1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadien-3.5. Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes haben wir Gemische des Carbinols mit Kaliumbisulfat verschieden lange und verschieden hoch, erhitzt; wir haben ferner die Wasserabspaltung durch wiederholte Destillation des Alkohols unter vermindertem Druck bewirkt; endlich haben wir ihn nach dem Vorgange von Friedemann unmittelbar durch Zersetzung der Doppelverbindung aus Dimethyl-cyclohexenon und Magnesiumphenylbromid mit eiskalter 40-prozentiger Schwefelsäure bereitet. Sämtliche Rohprodukte siedeten innerhalb ziemlich weiter Grenzen, namentlich die bei hoher Temperatur dargestellten, doch ließen sich aus allen Präparaten Fraktionen von ungefähr gleichen Eigenschaften gewinnen. Wir begnügen uns vorläufig damit, hier die Konstanten eines Präparates, das nach der letzten Methode dargestellt wurde, mitzuteilen.

$\text{Sdp}_{.17} = 148^\circ$. — $d_4^{17.5} = 0.9718$; daraus $d_4^{17.0} = 0.9722$. — $d_4^{20} = 0.970$.
— $n_\alpha = 1.56824$, $n_D = 1.57486$, $n_\beta = 1.59322$, $n_\gamma = 1.61083$ bei 17.0° . —
 $n_D^{20} = 1.5735$.

Nach Friedemanns Beobachtungen ist $\text{Sdp}_{.17} = 146^\circ$, $d_4^{20} = 0.973$,
 $n_D^{20} = 1.5800$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}$	59.69	60.12	1.40	2.25
Gef.	61.98	62.57	2.22	3.76
EM	+ 2.29	+ 2.45	+ 0.82	+ 1.51
EZ	+ 1.24	+ 1.33	+ 59%	+ 67%

1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexen-3 (Molgew. 186.14).

Die Verbindung wurde aus dem Dien durch Kochen mit absolutem Alkohol und Natrium gewonnen. Das Präparat siedete unter 23 mm Druck bei $141\text{--}143^\circ$, was mit der Angabe von Lemberg¹⁾: $\text{Sdp}_{.14} = 131^\circ$, im Einklang ist. Dagegen gehen die Beobachtungen über Dichte und Brechungsindex z. T. erheblich auseinander, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	d_4^{20}	n_D^{20}
Lemberg	0.938	1.5271
Friedemann	0.932	1.5208
Auwers und Treppmann	0.942	1.5341

Als mögliche Verunreinigung kommt in erster Linie unverändertes Dien in Betracht, das die verschiedenen Präparate in wechselnder Menge enthalten haben könnten. Da wir nicht geprüft haben, ob

¹⁾ a. a. O. S. 18.

die Konstanten unseres Produktes durch Wiederholung der Behandlung mit Natrium und Alkohol unverändert blieben, müssen wir es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob die folgenden von uns gefundenen Daten der reinen Verbindung zukommen.

$d_4^{15.5} = 0.9460$; daraus $d_4^{15.3} = 0.9462$. — $n_a = 1.53131$, $n_D = 1.53617$, $n_3 = 1.54773$, $n_\gamma = 1.55799$ bei 15.3° .

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{14}H_{18}$ 4	60.19	60.58	1.31	2.11
Gef.	60.89	61.36	1.57	2.53
EM	+ 0.70	+ 0.78	+ 0.26	+ 0.42
E Σ	+ 0.38	+ 0.42	+ 20 %	+ 20 %

Ein Versuch, durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat den Kohlenwasserstoff zu einer Ketosäure abzubauen und auf diesem Wege seine Struktur festzustellen, mißlang, denn als einziges faßbares Reaktionsprodukt wurde Benzoesäure erhalten.

1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexen-3 (Molgew. 122.11).

Dieser zur Nachprüfung früherer Beobachtungen ¹⁾ nochmals dargestellte Kohlenwasserstoff wurde aus reinstem 1.3.5-Trimethyl-[cyclohexen-3-ol-5] unter den früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln gewonnen. Bei der Rektifikation wurden zwei Fraktionen aufgefangan, die getrennt untersucht wurden.

Ia. Sdp.₂₅ = $54-56^\circ$. — $d_4^{17.2} = 0.8299$; daraus $d_4^{17.1} = 0.8300$. — $d_4^{20} = 0.828$. — $n_a = 1.47701$, $n_D = 1.48151$, $n_3 = 1.49231$, $n_\gamma = 1.50214$ bei 17.1° . — $n_D^{20} = 1.4802$.

Ib. Sdp.₂₅ = $56-57^\circ$. — $d_4^{17.2} = 0.8307$; daraus $d_4^{17.3} = 0.8306$. — $d_4^{20} = 0.829$. — $n_a = 1.47789$, $n_D = 1.48210$, $n_3 = 1.49308$, $n_\gamma = 1.50286$ bei 17.3° . — $n_D^{20} = 1.4809$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_9H_{14} 2	40.38	40.63	0.82	1.31
Gef. { I	41.57	41.91	1.14	1.86
{ II	41.61	41.92	1.12	1.84
EM (Mittel)	+ 1.27	+ 1.35	+ 0.46	+ 0.81
E Σ (»)	+ 0.99	+ 1.05	+ 38 %	+ 41 %

Die gefundenen Werte stimmen mit den früheren gut überein.
Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ Auwers und Peters, B. **43**. 3078 ff., 3088 ff. [1910].