

Die gleichen Überlegungen machen es aber auch verständlich, weshalb eine für den Gaszustand geschaffene Stereochemie, wie die Tetraeder-Hypothese es ist, in den meisten Fällen eine Erklärung für das Verhalten der Stoffe in krystallinischem Zustand nicht geben kann.

Man wird also zweckmäßig noch in den verschiedenen Aggregatzuständen selbst mit beiden Theorien gesondert arbeiten. Die Verschiedenheit der Forderungen der klassischen Stereochemie an die Form eines Moleküls im Gaszustand, und der Forderungen, die auf Grund der Weißenbergschen Theorie an die Symmetrie eines Mikro-bausteins gestellt werden müssen, wird Anhaltspunkte geben, wo beide Theorien zusammenarbeiten müssen und sich gegenseitig befruchten können: Bei der Erklärung der Art des Krystallisations-Vorganges, der Krystallisations-Geschwindigkeit, Überschreitungs-Erscheinungen, Beziehungen zwischen Schmelzpunkt, Siedepunkt und Konstitution. Eine Anregung auf diesem von Reis behandelten Gebiete mag zum Schluß gegeben werden: Cyclopentan, das nach der Tetraeder-Hypothese starr²⁵⁾ ist und eine fünfzählige Achse hat, ein Symmetrie-Element, das im Krystall nicht vorkommen kann, ist noch nicht in krystallinischem Zustande erhalten worden; ebenso krystallisieren viele Cyclopentan-Derivate viel schlechter und haben häufig viel niedrigere Schmelzpunkte als entsprechende Derivate des beweglichen Cyclohexans, dessen verschiedene mögliche Formen Symmetrie-Elemente besitzen, wie sie in Krystallen vorkommen.

457. Walter Hückel und Friedrich Wiebke: Über einige Bernstein- und Glutarsäuren mit cyclischem, quartärem Kohlenstoffatom¹⁾.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 3. November 1926.)

Bei der Untersuchung der Frage, welche Molekül-Modelle geeignet sind, die Spannungs-Verhältnisse in Ringsystemen qualitativ richtig wiederzugeben, ist bisher nur ein Fall gefunden worden, der des *trans*- β -Hydrindanons²⁾, bei dem die Anwendung des regulären Tetraeders als Ausdrucksmittel für die Symmetrie des Kohlenstoff-Atoms nicht Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt; freilich ist im Modell des *trans*-Hydrindanons die Abweichung von der Tetraeder-Symmetrie nicht besonders groß. In der voranstehenden Arbeit³⁾ ist bereits angedeutet worden, in welcher Richtung an diesen Fall anknüpfende neue Untersuchungen weiter gehen können. Aber schon vorher, ehe dieser Fall bekannt war, sind Untersuchungen ausgeführt worden, bei denen nach einem erheblichen Einfluß der Substituenten auf die Spannung eines Ringsystems gesucht wurde. Die Frage, ob infolge dieses Einflusses nicht unter Umständen Ringsysteme, die nach der Spannungs-Theorie stark gespannt sein sollten, doch als nahezu spannungsfrei befunden werden könnten, ist von Windaus⁴⁾ anlässlich beim Abbau

²⁵⁾ Unter „Starrheit“ ist hier die Einschränkung der Beweglichkeit, die auf Grund der Hypothese der freien Drehbarkeit entferntere Atome besitzen, verstanden.

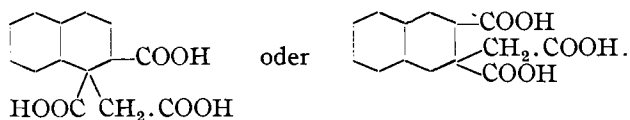
¹⁾ vergl. die gleichlautende Dissertation von Friedrich Wiebke, Göttingen 1925.

²⁾ Z. Ang. **39**, 1183 [1926]. ³⁾ S. 2826, und zwar S. 2834.

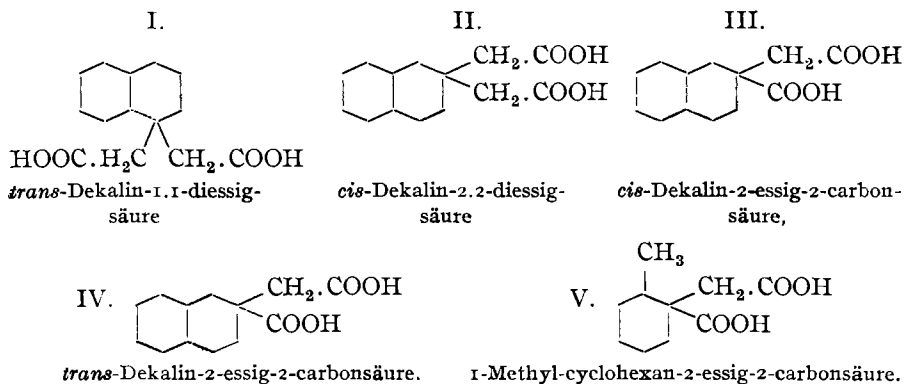
⁴⁾ H. **130**, 113 [1923]; siehe auch Windaus und Hückel, Die Anwendung der Spannungs-Theorie auf das Ringsystem des Cholesterins, Schlußbemerkung, die in der vorhergehenden Arbeit S. 2834 zitiert ist.

des Cholesterins erhaltener Versuchs-Ergebnisse schon vor längerer Zeit aufgeworfen worden. Findet man nun wirklich an einfachen Beispielen solche Ringsysteme auf, so würde das bedeuten, daß hier nicht das Tetraeder die zweckmäßigste Ausdrucksform für die Symmetrie eines Kohlenstoff-Atoms ist, daß vielmehr unter dem Einfluß eigenartiger Substitutionen auch wesentlich andere als tetraedrische Lagen energetisch bevorzugt sind. Mangels ausreichender Grundlagen, solche Ringsysteme theoretisch vorauszu- sehen, wurden Verbindungs-Typen untersucht, die konstitutionelle Eigen- tümlichkeiten mit den von Windaus beim Abbau des Cholesterins erhaltenen Verbindungen gemeinsam haben. Diese schon vor einiger Zeit angestellten Versuche haben jedoch keine Anhaltspunkte für die Existenz derartiger Ringsysteme ergeben; da sie aber in dem angegebenen Zusammenhange einig- es Interesse beanspruchen dürften, seien sie kurz mitgeteilt.

Windaus⁵⁾ kam beim Abbau des Cholesterins zu einer Tricarbonensäure, in der man nach den damals vorliegenden Erfahrungen vermutlich eines der beiden folgenden Kohlenstoffgerüste anzunehmen hatte:



Diese Säure gab bei der Destillation mit Essigsäure-anhydrid nach Blanc⁶⁾ eine gesättigte Keto-monocarbonsäure, in der nach dem Ergebnis des oxydativen Abbaus ein Dreiring anzunehmen war. Für die Bildung eines solchen Dreirings ist bei einfach gebauten Verbindungen kein Analogie- fall bekannt. Nach obigen Formeln sind die aus dem Cholesterin erhaltenen Verbindungen Derivate des Dekalins. Ähnlich gebaute Tricarbonensäuren des Dekalins sind nicht leicht zugänglich. Deshalb wurden einige 1.4- und 1.5-Dicarbonensäuren von ähnlichem Typus auf ihre Fähigkeit hin unter- sucht, bei der Destillation mit Essigsäure-anhydrid Ketone zu liefern. Sämt- liche untersuchten Säuren verhalten sich aber wie Säuren mit offener Kette; sie bilden quantitativ Anhydride. Es gelangten zur Untersuchung:



Die Synthese der *trans*-Dekalin-1-essig-2-carbonsäure gelang leider nicht.

⁵⁾ l. c.⁶⁾ C. r. **144**, 1356 [1907].

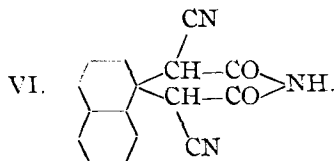
Beschreibung der Versuche.

trans-Reihe 1.1-disubstituierter Dekaline.

trans-Dekalin-1.1-diessigsäure (I).

Darstellung nach der von Guareschi⁷⁾ ausgearbeiteten Methode durch Kondensation von *trans*- α -Dekalon mit Cyan-essigester und Verseifung des entstandenen cyclischen Imids.

5 g *trans*- α -Dekalon werden mit 7 g Cyan-essigester und 20 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol in einer Druckflasche bei Zimmer-Temperatur 4 Tage stehen gelassen; es scheiden sich bald Krystalle von Cyan-acetamid ab. Nach Versetzen mit Wasser, Ausäthern und Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt ein rasch erstarrendes Öl aus, das aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert wird. Ausbeute 0.5 g *trans*-Dekalin-1.1-di-[mono-cyan-essigsäure]-imid, Schmp. 261–263⁰ unter Zersetzung:



Die Ausbeute an Imid ist schlecht wie beim *o*-Methyl-cyclohexanon⁸⁾; die Substitution in Nachbarstellung ist störend. Die Hauptmenge des α -Dekalons findet sich unverändert in der ätherischen Lösung wieder.

0.0831 g Stbst.: 10.7 ccm N (19.5⁰, 738.5 mm). — C₁₆H₁₉O₂N₃. Ber. N 14.73. Gef. N 14.61.

Die Verseifung des Imids zur Diessigsäure wurde nicht nach den Angaben von Kon und Thorpe⁸⁾ mit 60-proz. Schwefelsäure vorgenommen, da hierbei Verkohlungen eintrat. Dagegen wird das Imid glatt durch konz. Chlorwasserstoffsäure bei 150–160⁰ im Bombenrohr verseift. Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten *trans*-Dekalin-1.1-diessigsäure 169⁰.

4.174 mg Stbst.: 9.976 mg CO₂, 8.53 mg H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.09, H 8.73. Gef. C 65.91, H 8.53.

Bei der Destillation mit Essigsäure-anhydrid nach Blanc, sowie beim Eindampfen mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade wird dasselbe Säure-anhydrid vom Schmp. 94⁰ erhalten.

3.292 mg Stbst.: 8.635 mg CO₂, 2.490 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₃. Ber. C 71.14, H 8.53. Gef. C 71.55, H 8.46.

Versuche zur Darstellung der *trans*-Dekalin-1-essig-1-carbonsäure.

Der Versuch, nach Windaus und Klänhardt⁹⁾ durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der *trans*-Dekalin-1.1-diessigsäure zu der gesuchten Säure zu gelangen, führte nicht zum Ziel.

Das Verfahren von Dickens, Horton und Thorpe¹⁰⁾, durch Kondensation von Cyanhydrinen cyclischer Ketone mit Cyan-essigester durch Natriumäthylat und nachfolgende Verseifung des gebildeten Dicyanesters zur gewünschten Säure zu gelangen, war ebenfalls nicht durchführbar, da das *trans*- α -Dekalon-cyanhydrin bei dieser Reaktion praktisch überhaupt nicht reagiert.

trans- α -Dekalon-cyanhydrin wurde aus *trans*- α -Dekalon und wasser-freier Blausäure nach der Methode von Uitée mit 1 Tropfen konz.

⁷⁾ G. 48, II 83 [1918]; Kon und Thorpe, Soc. 115, 693 [1919].

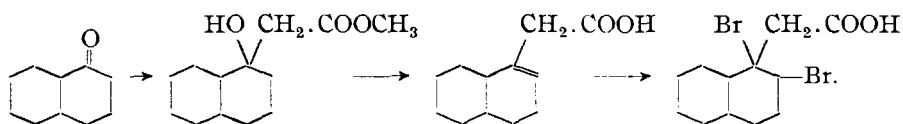
⁸⁾ Soc. 115, 694 [1919]. ⁹⁾ B. 54, 581 [1921]. ¹⁰⁾ Soc. 125, 1830 [1924]

Kalilauge als Katalysator gewonnen. Es wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 82°.

3.430 mg Sbst.: 9.250 mg CO₂, 3.003 mg H₂O. — 3.621 mg Sbst.: 0.246 ccm N (19.5°, 766 mm).

C₁₁H₁₇ON. Ber. C 73.68, H 9.57, N 7.82. Gef. C 73.57, H 9.80, N 7.98.

Auch der Weg, vom *trans*- α -Dekalon durch Kondensation mit Bromessigester nach Reformatzky-Wallach zur *trans*-Dekalin-1-oxy-1-essigsäure zu gelangen und weiter aus daraus darstellbaren ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Brom oder Bromwasserstoff bromierte Säuren zu erhalten, die einen Austausch von Brom gegen Cyan erlauben, erwies sich als nicht gangbar, weil der letzte Schritt nicht ausführbar war:



trans-Dekalin-1-oxy-1-essigsäure-methylester.

15.5 g *trans*- α -Dekalon werden mit 10 ccm brom-essigsäurem Methyl in 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol mit 6.5 g Zinkspänen versetzt, die in 4 Portionen zugegeben werden. Nach 20 Min. setzt eine sehr heftige Reaktion ein, nach 1 Stde. ist das Zink bis auf wenige Flitter gelöst. Das in der üblichen Weise aufbereitete Reaktionsprodukt geht in der Hauptsache bei 190° (60 mm) über. Aus dieser Fraktion scheiden sich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther bei 106° schmelzen. Bei nochmaliger Destillation der flüssig gebliebenen Anteile geht bei 175–178° unter 27 mm eine Fraktion über, die größtenteils erstarrt, Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 45°. Die Analysen zeigen, daß es sich um die beiden möglichen stereoisomeren Oxy-ester handelt:

Oxy-ester 106°: 3.700 mg Sbst.: 9.345 mg CO₂, 3.180 mg H₂O. — Oxy-ester 45°: 3.704 mg Sbst.: 9.360 mg CO₂, 3.200 mg H₂O.

C₁₃H₂₂O₃: Ber. C 68.97, H 9.80.

Oxy-ester 106°: Gef. „ 68.91, „ 9.62.

Oxy-ester 45°: „ „ 68.94, „ 9.67.

Den beiden Oxy-estern entsprechen zwei Säuren, die aus den Estern durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge bei Wasserbad-Temperatur erhalten werden. Sie werden aus verd. Essigsäure umkrystallisiert: *trans*-Dekalin-1-oxy-1-essigsäure aus Oxy-ester 106°: Schmp. 144°, *trans*-Dekalin-1-oxy-1-essigsäure aus Oxy-ester 45°: Schmp. 150°. Gemischt, zeigen beide Säuren eine erhebliche Schmelzpunkts-Depression.

Säure 144°: 3.894 mg Sbst.: 9.700 mg CO₂, 3.260 mg H₂O. — Säure 150°: 3.426 mg Sbst.: 8.505 mg CO₂, 2.870 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₃: Ber. C 67.87, H 9.50.

Säure 144°: Gef. „ 67.95, „ 9.58.

Säure 150°: „ „ 67.72, „ 9.37.

Wasser-Abspaltung aus dem Oxy-ester 106°: 1 g Ester wird 3½ Stdn. mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende ungesättigte Ester wird gleich mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Schmelzpunkt der aus

Eisessig umkrystallisierten Säure: 155°. Mit Tetranitro-methan gibt sie keine Gelbfärbung, dagegen ist die Baeyersche Permanganat-Probe positiv.

3.320 mg Stbst.: 9.050 mg CO₂, 2.800 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 74.36, H 9.43.

Die Wasser-Abspaltung aus dem Oxy-ester 45°, in der gleichen Weise durchgeführt, bleibt unvollständig. Es wird eine sehr unscharf schmelzende Säure erhalten, die noch Oxy-säure enthält und nicht völlig gereinigt werden konnte.

Mit größeren Mengen konnten diese Versuche nicht wiederholt werden, da bei einer in größerem Maßstabe angesetzten Umsetzung von α -Dekalon mit Brom-essigester der Oxy-ester gleich bei der ersten Destillation Wasser abspaltete, und der ungesättigte Ester bei der Verseifung eine ölige Säure lieferte. Aus dieser krystallisierte nach längerer Zeit etwas Oxy-säure vom Schmp. 150° aus, die mit Diazo-methan den Oxy-ester Schmp. 45° lieferte. Die ölige Säure geht bei der Destillation im Vakuum fast ohne Zersetzung bei 198–210° (33 mm) über; die beigemengte Oxy-säure 150° ist unverändert geblieben, denn sie krystallisiert auch aus der destillierten Säure im Laufe der Zeit aus. Die Salze der öligen Säure sind zur Reinigung nicht geeignet. Der Methyl-ester der Säure ist flüssig; seine optische Untersuchung zeigt, daß die Doppelbindung nicht semicyclisch und konjugiert zur Carboxylgruppe liegt, da keine Exaltation vorhanden ist.

0.0661 g Stbst.: 0.1915 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₂. Ber. C 74.94, H 9.68. Gef. C 74.90, H 9.78.

$d_4^{14.2} = 1.0371$; $n_D^{13.0} = 1.50019$; M_D ber. 59.02, gef. 58.99.

Ob die Doppelbindung in $\Delta_{1.2}$ oder $\Delta_{1.9}$ sich befindet, oder ob sie nach 9.10 gewandert ist, oder ob ein Gemisch vorliegt, bleibt unentschieden.

Charakterisierung der öligen Säure: Amid, aus dem mit Thionylchlorid aus der Säure bereiteten Chlorid mit Ammoniak dargestellt; Blättchen aus verd. Methylalkohol, Schmp. 119°.

0.1066 g Stbst.: 6.6 ccm N (19°, 758 mm). — C₁₂H₁₉O₂N. Ber. N 7.25. Gef. N 7.22.

Dibromid, in Chloroform-Lösung bei —80° bereitet: Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 172–173° unt. Zers.

4.200 mg Stbst.: 1.901 mg Br. — C₁₂H₁₈O₂Br₂. Ber. Br 45.2. Gef. Br 45.25.

Dimethylester der Dibromsäure, mit Diazomethan bereitet: Krystalle aus Methylalkohol, Schmp. 53°.

3.726 mg Stbst.: 1.614 mg Br. — C₁₃H₂₀O₂Br₂. Ber. Br 43.43. Gef. Br 43.4.

Umsetzungen der Dibromsäure und des Dibromsäure-methylesters mit Kaliumcyanid führten zu keinen definierten Produkten.

cis-Reihe 2.2-disubstituierter Dekaline.

Die Umsetzungen des *cis*- β -Dekalons verlaufen viel glatter als die entsprechenden Reaktionen beim *trans*- α -Dekalon. Die Ausbeuten an den gewünschten Reaktionsprodukten sind durchweg gut.

cis-Dekalin-2.2-diessigsäure (II).

Darstellung nach der Methode von Guareschi. *cis*-Dekalin-2.2-di-[monocyan-essigsäure]-imid, Schmp. 238–239°.

0.1220 g Stbst.: 0.3014 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1184 g Stbst.: 15.05 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₃. Ber. C 67.33, H 6.71, N 14.73. Gef. C 67.39, H 7.06, N 14.60.

cis-Dekalin-2.2-diessigsäure: Aus dem Imid durch Verseifen mit konz. Salzsäure bei 160° im Bombenrohr. Schmp. 167°.

0.1284 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.1020 g H₂O.
C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.09, H 8.73. Gef. C 65.87, H 8.89.

cis-Dekalin-2.2-diessigsäure-anhydrid, Schmp. 91°. Aus der Säure mit Essigsäure-anhydrid durch Destillation oder Eindampfen auf dem Wasserbade.

0.1393 g Sbst.: 0.3620 g CO₂, 0.1030 g H₂O.
C₁₄H₂₀O₃. Ber. C 71.14, H 8.53. Gef. C 70.90, H 8.27.

cis-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure (III).

cis-β-Dekalon-cyanhydrin, nach der Methode von Ulée dargestellt. Schmp. 81° (aus Äther).

3.598 mg Sbst.: 0.249 mg N (20°, 749 mm). — C₁₁H₁₇ON. Ber. N 7.82. Gef. N 7.94.
5 g *cis*-β-Dekalon-cyanhydrin wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst. Hierzu wurde allmählich unter guter Kühlung und heftigem Schütteln eine Suspension von Natrium-cyan-essigester aus 3.1 g Cyan-essigester und 0.6 g Natrium in 12 ccm Alkohol gegeben. Nach 6 Tagen wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und vorsichtig angesäuert; der Ester fiel ölig aus und wurde in rohem Zustande 8 Stdn. mit 25-proz. Salzsäure gekocht. Darauf wurden geringe Mengen von Dekalon durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung entfernt und die Säure durch Ansäuern gewonnen. Aus Äther umkrystallisiert, schmilzt sie bei 168—170° unter lebhafter Gasentwicklung.

3.013 g Sbst.: 7.195 mg CO₂, 2.337 mg H₂O.
C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 64.95, H 8.40. Gef. C 65.15, H 8.68.

5.337 mg Sbst.: 0.449 ccm n₁₀-Lauge, Faktor 1.022.
Ber. Äquiv.-Gew. 120. Gef. Äquiv.-Gew. 116.

Anhydrid, durch Destillation mit Essigsäure-anhydrid gewonnen, schmilzt, aus Äther umkrystallisiert, bei 97°.

3.197 mg Sbst.: 8.189 mg CO₂, 2.360 mg H₂O.
C₁₃H₁₈O₃. Ber. C 70.23, H 8.17. Gef. C 69.95, H 8.26.

trans-Reihe 2.2-disubstituierter Dekaline.
trans-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure (IV).

trans-β-Dekalon-cyanhydrin, Schmp. 108° (aus Äther + Petroläther).

3.503 mg Sbst.: 0.241 ccm N (20°, 731.5 mm). — C₁₁H₁₇ON. Ber. N 7.82. Gef. N 7.71.

trans-Dekalin-2-cyan-2-essigester, dargestellt, wie bei der *cis*-Verbindung angegeben, läßt sich schwieriger verseifen als jene und wurde deshalb mit konz. Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr bei 150° 4 Stdn. erhitzt. Die entstandene Säure ist sehr unrein, anscheinend liegt ein Gemisch der beiden möglichen Stereoisomeren vor. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton wird daraus eine reine Säure vom Schmp. 149—150° gewonnen.

3.680 mg Sbst.: 8.756 mg CO₂, 2.748 mg H₂O.
C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 64.95, H 8.40. Gef. C 64.91, H 8.35.

Bei der Destillation mit Essigsäure-anhydrid entsteht das Säure-anhydrid, Schmp. 91° (aus niedrig siedendem Petroläther). Es löst sich langsam in Natronlauge, beim Ansäuern fällt die Säure vom Schmp. 149—150° aus.

1-Methyl-cyclohexan-2-essig-2-carbonsäure (V.)

o-Methyl-cyclohexanon-cyanhydrin wird nicht fest. Das rohe Cyanid wird in der beim β -Dekalon-cyanhydrin beschriebenen Weise mit Natrium-cyan-essigester umgesetzt. Das beim Ansäuern ausfallende Öl besteht größtenteils aus unverändertem Cyanhydrin und wird in rohem Zustande 7 Stdn. mit 25-proz. Salzsäure gekocht. Dabei wird das meiste *o*-Methyl-cyclohexanon zurückgewonnen. Die erst beim Eindampfen der sauren Lösung ausfallende 1-Methyl-cyclohexan-2-essig-2-carbonsäure ist in sehr geringer Ausbeute entstanden. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 166° unter lebhafter Gasentwicklung; schon bei 135° tritt Sintern ein.

3.096 mg Sbst.: 6.805 mg CO₂, 2.308 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.96, H 8.06. Gef. C 59.97, H 8.34.

Beim Schmelzen der Säure entsteht quantitativ ihr Anhydrid, wie durch Bestimmung des Gewichtsverlustes festgestellt wurde:

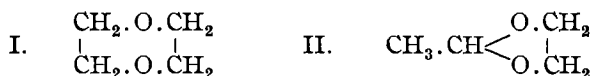
25.493 mg Sbst. verloren 2.35 mg. Ber. für H₂O 2.29 mg, für H₂O + CO₂ 7.90 mg.

458. Ludwig Anschütz und Walter Broeker: Dioxan als Lösungsmittel, insbesondere bei Molekulargewichts-Bestimmungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 9. November 1926.)

Bei Untersuchungen, über die demnächst andernorts berichtet werden soll, wurde die Bearbeitung schwer löslicher aromatischer Substanzen durch die Verwendung eines neu eingeführten Lösungsmittels außerordentlich erleichtert. Es ist dieses das Diäthylen-dioxyd (I), das in neuerer Zeit meist Dioxan-1.4 oder schlechtweg „Dioxan“ genannt wird. Die Bedeutung, die dieser Verbindung als Lösungsmittel zukommt, hat Angelo Knorr¹⁾ erkannt.



A. V. Lourenço²⁾ hat ohne Zweifel³⁾ das Dioxan zuerst dargestellt, wenn auch seine Siedepunktangabe (95°) um etwa 6° zu niedrig ist. Er nannte die neue Verbindung, die er durch Kondensation von Glykol und Äthylenbromid erhalten hatte, Glykol-äther oder Diäthylen-anhydrid. Bald darauf hat dann Wurtz⁴⁾ das Dioxan, welches er als Dioxyäthylen bezeichnete, näher untersucht; er bereitete es durch Umsetzung von Queck-

¹⁾ Wir sind Hrn. Dr. A. Knorr von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Agfa-Riechstoffe) für den Hinweis auf den Wert des Dioxans als Lösungsmittel zu großem Dank verpflichtet.

²⁾ A. ch. [3] 67, 284, 288 [1863]; J. 1863, 468.

³⁾ vergl. hierzu E. Paternò und R. Spallino, R. A. I., [5] 16, I 87 [1907]; G. 37, I 106 [1907]; C. 1907, I 1103, II 290.

⁴⁾ A. ch. [3] 69, 323 [1863]; J. 1863, 485.