Mitteilungen aus den chemischen Instituten der
Universitäten Greifswald und Marburg.

Über einfache hydroaromatische Kohlen- wasserstoffe, Alkohole und Ketone;

von *K. v. Auwers*, *R. Hinterseber* und *W. Treppmann* †.^{1) 2)}

(Eingelaufen am 1. Juni 1915.)

Die Verbindungen, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt, sind mit wenigen Ausnahmen bereits bekannt. Aber manche von ihnen sind bisher nur flüchtig untersucht worden, und auch unter den genauer bekannten gibt es eine ganze Reihe, bei denen die Angaben über ihre physikalischen Konstanten recht schwanken. Da somit das in der Literatur niedergelegte Beobachtungsmaterial nicht ohne weiteres für Untersuchungen über feinere Beziehungen zwischen der Konstitution und den physikalischen Eigenschaften dieser Körper verwertet werden konnte, haben wir uns bemüht, an möglichst reinen Präparaten die bestehenden Unsicherheiten zu beseitigen und vorhandene Lücken zu ergänzen. Namentlich das optische Verhalten mußte genauer festgestellt werden, da bei den allermeisten Substanzen der Brechungsindex nur für die D-Linie bestimmt worden ist, und sich nur vereinzelt Angaben über die Dispersion finden; aber

¹⁾ Am 17. August ist Dr. Wilhelm Treppmann in den Argonnen gefallen. Ich betraure aufrichtig den Verlust dieses begabten Mitarbeiters, der Gutes für die Zukunft versprach. K. A.

²⁾ Vereinzelte Bestimmungen sind von den Herren Dr. Krollpfeiffer, Dr. Lange, Dr. Murawski und Dr. Peters ausgeführt worden. Der Anteil aller Mitarbeiter ist aus den Literaturnachweisen in den Tabellen der folgenden Arbeit zu ersehen.

auch genaue Dichtebestimmungen fehlten noch in manchen Fällen.

Bei der Auswahl der Verbindungen haben wir uns auf die *Stammkörper* und ihre *Methylderivate* beschränkt, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben. Über die Körper mit *gem.*-Dimethylgruppen ist bereits berichtet worden; hier handelt es sich um Substanzen, die zerstreute Methylgruppen in wechselnder Zahl und Stellung im Molekül enthalten. Einige Lücken und Zweifel sind geblieben, deren Beseitigung zurzeit nicht möglich war.

Was diese Untersuchungen in theoretischer Hinsicht geliefert haben, soll im Zusammenhang mit den Ergebnissen früherer Mitteilungen in der folgenden Arbeit dargelegt werden. Wir geben daher hier im wesentlichen nur unser experimentelles Material wieder, ohne im einzelnen auf die Beobachtungen anderer Forscher einzugehen. Auch die Umrechnung der Dichten und Brechungsindizes auf die Normaltemperatur von 20° ist in den meisten Fällen weggelassen worden, da diese Daten zusammen mit den aus fremden Beobachtungen abgeleiteten Werten in den Tabellen der folgenden Arbeit zusammengestellt sind.

Nur einige allgemeine Bemerkungen seien vorausgeschickt!

Um uns nach Kräften unabhängig zu machen von Zufälligkeiten sowohl der Beschaffenheit der Präparate wie der Beobachtungen, haben wir von den einzelnen Substanzen meist Proben verschiedener Darstellung oder Herkunft untersucht und vielfach Kontrollbestimmungen ausgeführt. Besonderen Wert haben wir hierauf bei den verschiedenen *Triderivaten* gelegt, um sicher zu sein, daß die bei diesen Verbindungen beobachteten kleinen *Exaltationen* der spektrochemischen Konstanten ihnen wirklich eigentümlich seien. Nur ein Teil dieser Beobachtungsreihen ist im folgenden wiedergegeben; andere, die lediglich frühere Bestimmungen von uns bestätigten und kein weiteres Interesse boten, haben wir fortgelassen,

damit Platz gespart und die Übersicht nicht erschwert werde.

Was die Reinheit unserer Substanzen betrifft, so glauben wir, daß wir von den *gesättigten Kohlenwasserstoffen* und den *Ketonen* vollkommen reine Präparate in Händen gehabt haben. Bei den meisten *ungesättigten Kohlenwasserstoffen* besteht, wie in der Regel, theoretisch die Möglichkeit, daß ihnen geringe Mengen isomerer Verbindungen beigemengt waren, da es bekanntlich in den meisten Fällen bisher kein Mittel gibt, die unbedingte Reinheit eines Alkylcyclohexens festzustellen.

Am schwierigsten liegen die Dinge bei den *Alkoholen*. Allerdings kann man sie durch Behandlung mit Natriumbisulfit oder Semicarbazid von etwa beigemengten Ketonen befreien. Auch eine Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe läßt sich beseitigen, wenn man größere Mengen von Substanz zur Verfügung hat, so daß eine wiederholte, sorgfältige fraktionierte Destillation möglich ist. Dagegen ist eine Trennung stereoisomerer Modifikationen unmöglich, wenn es nicht gelingt, sie in festem Zustand zu erhalten und durch Umkrystallisieren zu reinigen. Nun steigt aber mit der Anzahl der Substituenten, z. B. Alkylgruppen, die Zahl der möglichen cis- und trans-Formen und weiter der verschiedenen optisch aktiven und inaktiven Isomeren so rasch, daß schon bei ziemlich einfach gebauten Verbindungen die Verhältnisse sehr verwickelt werden. Oft scheint es von Zufälligkeiten bei der Darstellung abzuhängen, in welchem Mengenverhältnis die einzelnen Modifikationen nebeneinander entstehen, und es ist daher kein Wunder, daß sich beispielsweise über die *Schmelzpunkte* hydroaromatischer Alkohole die widersprechendsten Angaben in der Literatur finden. Dazu kommt, daß diese Carbinole vielfach stark hygroskopisch sind, und schon geringe Mengen von Feuchtigkeit — oder auch anderer Verunreinigungen — das Erstarren verhindern können. Wir sind diesen Schwierigkeiten wiederholt bei unseren

eigenen Untersuchungen begegnet, und ebenso wird auch von anderen Forschern auf sie hingewiesen.

Als ein Beispiel für viele sei das *1,3-Dimethylcyclohexanol-5* erwähnt! Knoevenagel¹⁾, der diese Verbindung eingehend untersuchte, erhielt sie bald in dick-, bald in dünnflüssigerem Zustand und vermutete, daß dies mit dem Vorwiegen der trans- oder der cis-Modifikation zusammenhänge. Auch unsere Präparate, die wie die Knoevenagelschen durch Reduktion von 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 dargestellt wurden, waren flüssig. Dagegen bestand ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch katalytische Reduktion von sym. m-Xylenol gewonnenes Präparat überwiegend aus einer festen Form, die in reinem Zustand bei 36—38° schmolz. Aus den flüssig bleibenden Anteilen eine isomere Modifikation in einheitlichem Zustand herauszuarbeiten, war nicht möglich; auch ließ sich nicht beurteilen, wieviel von einer solchen etwa in dem Öl enthalten war. Die Konstanten der flüssigen Präparate und des festen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Auch Unterschiede chemischer Natur konnten nicht nachgewiesen werden. So schmolz z. B. das *Phenylurethan* des Körpers, mochte es aus fester oder flüssiger Substanz dargestellt sein, regelmäßig scharf bei 108—109°, und Präparate verschiedener Darstellung wiesen bei der Mischprobe keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf. Knoevenagel fand dagegen den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 107° oder 110°, je nachdem sie aus den von ihm als trans- oder den als cis-Form angesehenen Präparaten bereitet war.

Auch bei anderen hydroaromatischen Alkoholen, die uns bald als Flüssigkeiten, bald als feste Substanzen vorlagen, beobachteten wir keine nennenswerten Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften. Entweder wurden also die flüssigen Präparate nur durch gering-

¹⁾ Diese Annalen 289, 143 (1896); 297, 182 (1897).

fügte Beimengungen in diesem Zustand gehalten, oder die isomeren Formen besitzen nahezu identische Konstanten, was nach Brühls¹⁾ Untersuchungen über die Spektrochemie stereoisomerer Körper sehr wohl möglich ist. Praktisch ergibt sich daraus die Folgerung, daß für spektrochemische Zwecke die Höhe des Schmelzpunktes dieser Carbinole und selbst ihr Aggregatzustand in der Regel nur von untergeordneter Bedeutung sind, obwohl dies der Forderung nach möglichster Reinheit der Präparate zu widersprechen scheint.

Viel störender ist eine andere Erscheinung, die wir mehrfach bei diesen Alkoholen beobachteten. Da, wie bemerkt, diese Verbindungen z. T. recht hygroskopisch sind, mußte man auf sorgfältigste Trocknung bedacht sein. Zu diesem Zweck leiteten wir vielfach stundenlang trocknen Wasserstoff durch die Präparate. Wurden die Substanzen dabei gleichzeitig erhitzt, so nahm in manchen Fällen die Dichte regelmäßig zu, ohne daß es immer gelungen wäre, einen Endzustand zu erreichen. Besonders auffällig war die Erscheinung beim 1-Methylcyclohexanol-3, bei dem durch das Anwachsen der Dichte die ursprünglich normalen Werte der Molrefraktion mehr und mehr sanken. Allem Anschein nach erleiden diese Alkohole bei dieser scharfen und lang andauernden Trocknung allmählich eine chemische Veränderung, über deren Natur wir jedoch noch keine Vermutungen äußern möchten. Es ist klar, daß dieses Verhalten unter Umständen die Gewinnung vollkommen zuverlässiger Daten sehr erschwert, da man je nach Art und Länge des Trocknens innerhalb gewisser Grenzen wechselnde Werte erhalten kann, und damit die Möglichkeit der Willkür gegeben ist.

In präparativer Hinsicht sei bemerkt, daß für die Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus diesen Carbinolen *Phosphorpentoxyd* zu empfehlen ist,

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 385 (1896).

wenn der Alkohol *sekundär* ist, dagegen *Kaliumbisulfat*, wenn er *tertiär* ist.¹⁾ Die gesättigten Kohlenwasserstoffe lassen sich aus den sekundären Carbinolen meist bequem und in befriedigender Ausbeute über die Bromide gewinnen, während aus tertiären Verbindungen infolge ihrer geringeren Beständigkeit daneben viel ungesättigte Substanz zu entstehen pflegt.

Von Körpern, die keinen Sechsring enthalten, haben wir nur das *Cyclopentanon* und das *Cycloheptanon* (Suberon) untersucht, weil von diesen beiden Stammketonen noch keine vollständige Reihe der spektrochemischen Konstanten vorlag. Unsere Beobachtungen an diesen beiden Verbindungen und am *Cyclohexanon* ergänzen die Mitteilungen Wallachs²⁾ über diese Substanzen und bestätigen sie im übrigen so vollkommen, daß wir seinen allgemeinen Ausführungen über diese Körper nichts hinzuzufügen haben.

Zum Schlusse sagen wir den Direktionen der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. unseren herzlichsten Dank dafür, daß sie uns eine Reihe hydroaromatischer Alkohole und Ketone in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung stellten und damit die Durchführung dieser Arbeit wesentlich erleichterten.

Experimenteller Teil.

I. Kohlenwasserstoffe.

Cyclohexan, , 84,10.

An einem Präparat dieses schon mehrfach untersuchten Kohlenwasserstoffs, das durch anhaltendes Schüt-

¹⁾ Zuweilen wirkt jedoch Kaliumbisulfat polymerisierend [vgl. z. B. Auwers und Lange, diese Annalen 409, 168 (1915)]. Man führt daher zweckmäßig mit noch nicht bekannten Alkoholen erst einen Vorversuch aus und wendet nötigenfalls statt des Bisulfats die milder wirkende *Oxalsäure* an.

²⁾ Diese Annalen 353, 330 (1907).

teln mit schwach rauchender Schwefelsäure gereinigt worden war, wurden die folgenden Werte gefunden.

Siedep.₇₄₉ = 80,0–80,2°. — $d_4^{11,2} = 0,7869^1$; daraus $d_4^{10,85} = 0,7872$. — $n_a = 1,42910$, $n_D = 1,43119$, $n_\beta = 1,43668$, $n_\gamma = 1,44116$ bei 10,85°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_8H_{12}	27,59	27,71	0,42	0,69
Gef.	27,55	27,66	0,42	0,67
EM	– 0,04	– 0,05	± 0,00	– 0,02
EΣ	– 0,05	– 0,06	± 0 %	– 3 %

Cyclohexen, , 82,08.

Zur Vervollständigung früherer Angaben²⁾ sei folgende Beobachtungsreihe mitgeteilt.

Siedep.₇₆₀ = 83–83,5°. — $d_4^{15,6} = 0,8143$; daraus $d_4^{15,1} = 0,8147$. — $n_a = 1,44653$, $n_D = 1,44921$, $n_\beta = 1,45620$, $n_\gamma = 1,46194$ bei 15,1°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_8H_{10} ¹⁾	27,09	27,24	0,52	0,83
Gef.	26,89	27,03	0,50	0,80
EM	– 0,20	– 0,21	– 0,02	– 0,03
EΣ	– 0,24	– 0,26	– 4 %	– 4 %

Methencyclohexen, , 96,10.

Von diesem Körper wurden zwei neue Präparate, die beide aus reiner Cyclohexylidenessigsäure gewonnen worden waren, untersucht; das eine von ihnen zweimal, nachdem es inzwischen nochmals über Natrium destilliert worden war.

I. Siedep.₇₆₆ = 100,5–101,3°. — $d_4^{15,6} = 0,8055$; daraus $d_4^{15,5} = 0,8056$. — $n_a = 1,44934$, $n_D = 1,45222$, $n_\beta = 1,45958$, $n_\gamma = 1,46568$ bei 15,5°.

IIa. Siedep.₇₆₁ = 101,2–102,0°. — $d_4^{15,8} = 0,8072$; daraus $d_4^{15,2} = 0,8077$. — $n_a = 1,45053$, $n_D = 1,45341$, $n_\beta = 1,46086$, $n_\gamma = 1,46696$ bei 13,2°.

¹⁾ Alle Dichtebestimmungen sind auf den luftleeren Raum bezogen.

²⁾ Vgl. z. B. diese Annalen 407, 153 (1914).

IIb. Siedep.₇₆₆ = 102,5°. — $d_4^{17,6} = 0,8036$; daraus $d_4^{17,8} = 0,8034$.
 — $n_a = 1,44803$, $n_D = 1,45092$, $n_\beta = 1,45820$, $n_\gamma = 1,46430$
 bei 17,8°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_7H_{12} ⌈	31,69	31,86	0,59	0,94
Gef. {	I. 32,02	32,19	0,63	1,00
	IIa. 32,01	32,18	0,63	1,00
	IIb. 32,02	32,20	0,63	1,00
EM (Mittel)	+ 0,33	+ 0,33	+ 0,04	+ 0,06
EΣ „	+ 0,34	+ 0,34	+ 7 %	+ 6 %

1,3-Dimethylcyclohexan,

, 112,13.

Dieser Kohlenwasserstoff ist schon vielfach auf verschiedenen Wegen gewonnen worden, doch gehen die Angaben über seine Eigenschaften ziemlich auseinander. Wir benutzten als Ausgangsmaterial 1,3-Dimethylcyclohexylbromid-5, das aus dem entsprechenden Alkohol nach der ausgezeichneten Vorschrift, die Kohler und Burnley¹⁾ für die Umwandlung des Cyclohexanols in Cyclohexylbromid gegeben haben, bereitet wurde.

Zu 50 g Phosphortribromid, die sich in einer Kältemischung befanden, ließ man langsam unter kräftigem Umschütteln die gleiche Gewichtsmenge Dimethylcyclohexanol zutropfen. Das Reaktionsgemisch blieb erst einige Stunden in der Kältemischung, dann über Nacht im Eisschrank und schließlich noch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Man goß dann auf Eis, schüttelte das abgetrennte Öl mit dünner Sodalösung durch, trocknete über Natriumsulfat und fraktionierte es dann unter vermindertem Druck. Da das Destillat noch feucht war, saugte man längere Zeit unter 40 mm Druck bei 80° einen trocknen Luftstrom durch das Öl und destillierte es abermals. Jetzt ging fast alles bei 92—94° unter 31 mm Druck über. Die Ausbeute war sehr gut.

$d_4^{18,0} = 1,2076$; daraus $d_4^{18,2} = 1,2074$. — $d_4^{20} = 1,205$. —
 $n_a = 1,48020$, $n_D = 1,48321$, $n_\beta = 1,49033$, $n_\gamma = 1,49626$
 bei 18,2°.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 43, 413 (1910).

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{15}Br$	44,37	44,58	0,74	1,21
Gef.	44,96	45,20	0,81	1,28
EM	+ 0,59	+ 0,62	+ 0,07	+ 0,07
EΣ	+ 0,31	+ 0,32	+ 9 %	+ 6 %

Knoevenagel¹⁾ fand für die Verbindung Siedep.₆ = 67—69° und $d_4^{15} = 1,2037$; woraus $d_4^{20} = 1,198$.

Versuche, aus dem Bromid über die Magnesiumverbindung das *Dimethylcyclohexan* darzustellen, lieferten den Körper nur in geringer Ausbeute. Auch die Reduktion des Bromids mit Eisessig und Zinkstaub verlief nicht glatt. Die besten Ergebnisse wurden mit einem von Crossley und Renouf²⁾ gelegentlich angewandten Verfahren erzielt. Zu einer Lösung von 16 g Bromid in 70 ccm 96 prozentigem Alkohol fügte man 32 g Zinkstaub und die gleiche Menge Sand und kochte das Gemisch unter häufigem Umschütteln 10 Stunden auf dem Wasserbade. Das alkoholische Filtrat wurde in viel Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Den Äther trieb man vorsichtig durch einen langen, aufrecht stehenden Kühler ab und destillierte dann den Rückstand über. So wurden gegen 9 g eines Produktes gewonnen, dem nur geringe Mengen von Brom und ungesättigter Substanz beigemengt waren. Zur Reinigung schüttelte man 2 Tage mit eiskalter Permanganatlösung und rektifizierte das getrocknete Produkt abermals. Jetzt waren die genannten Verunreinigungen nur noch in eben nachweisbarer Menge vorhanden, so daß die Substanz optisch untersucht werden konnte (I). Um auch die letzten Spuren von Beimengungen zu beseitigen, fügte man durch eine Capillare unter Eiskühlung ein wenig Brom zu dem Präparat, bis die gelbe Farbe etwa 1 Minute bestehen blieb und rektifizierte dann vorsichtig im Vakuum. Eine sehr geringe Menge blieb im Kolben zurück; das

¹⁾ Diese Annalen **197**, 163 (1897).

²⁾ Journ. chem. soc. **87**, 1497 (1905).

Destillat wurde zum Schluß noch einmal über Natrium übergetrieben und erwies sich alsdann als völlig gesättigt und halogenfrei (II).

- I. Siedep. = 118—120°. — $d_4^{20,75} = 0,7707$. — $n_a = 1,42276$,
 $n_D = 1,42499$, $n_\beta = 1,43047$, $n_\gamma = 1,43500$ bei 20,75°.
 II. Siedep. = 118—120°. — $d_4^{21,8} = 0,7701$; daraus $d_4^{22,0} = 0,7699$.
 — $n_a = 1,42157$, $n_D = 1,42398$, $n_\beta = 1,42940$, $n_\gamma = 1,43394$
 bei 22,0°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_8H_{16}	36,78	36,94	0,56	0,91
Gef. { I.	37,03	37,20	0,59	0,93
II.	36,98	37,16	0,60	0,94
EM II.	+ 0,20	+ 0,22	+ 0,04	+ 0,03
EΣ II.	+ 0,18	+ 0,20	+ 7 %	+ 3 %

Die von uns gefundenen Konstanten: $d_4^{20} = 0,771$ und $n_D^{20} = 1,4249$ stimmen vortrefflich mit den Beobachtungen von Knoevenagel¹⁾, der den Körper aus dem entsprechenden Jodid gewann, überein, denn aus ihnen berechnet sich $d_4^{20} = 0,772$ und $n_D^{20} = 1,4261$. Die Angaben anderer Forscher sind von Skita²⁾ zusammengestellt worden, auf dessen Arbeit hiermit verwiesen sei.

Das zur Untersuchung verwandte Präparat wurde aus 1,2-Dimethylcyclohexanol-1 frisch dargestellt, das seinerseits aus reinem 1-Methylcyclohexanon-2 gewonnen worden war.

- $d_4^{13,7} = 0,8315$; daraus $d_4^{13,5} = 0,8317$. — $n_a = 1,45906$, $n_D = 1,46178$, $n_\beta = 1,46908$, $n_\gamma = 1,47517$ bei 13,5°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_8H_{14}	36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	36,20	36,38	0,68	1,09
EM	- 0,08	- 0,10	+ 0,02	+ 0,03
EΣ	- 0,07	- 0,09	+ 3 %	+ 3 %

¹⁾ Diese Annalen **297**, 167 (1897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2942 (1908).

Eine Zusammenstellung von Literaturangaben über diese Verbindung findet sich bei Meerwein.¹⁾ Unser Wert des Brechungsindex n_D ist so gut wie identisch mit dem von anderen Forschern gefundenen; unser Wert für die Dichte ist um ein wenig höher.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-3 und Phosphorpentoxyd gewonnen und zweimal über Natrium destilliert. Es ist nicht anzunehmen, daß das Präparat vollkommen einheitlich war, da aber Wallach²⁾ nachgewiesen hat, daß das aus jenem Alkohol bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstehende Produkt der Hauptsache nach den Kohlenwasserstoff von obiger Formel enthält, darf mit einiger Wahrscheinlichkeit dasselbe für unser Präparat angenommen werden.

Siedep.₇₆₀ = 124–126°. — $d_{40}^{22,6} = 0,7998$; daraus $d_{40}^{22,6} = 0,8000$. — $n_a = 1,44263$. $n_D = 1,44533$, $n_p = 1,45215$, $n_v = 1,45795$ bei 22,4°.

	M_a	M_D	$M_p - M_a$	$M_v - M_a$
Ber. für C_8H_{14}	36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	36,46	36,66	0,68	1,09
EM	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,02	+ 0,03
EΣ	+ 0,16	+ 0,16	+ 3%	+ 3%

Die gefundenen Konstanten entsprechen im allgemeinen den Angaben anderer Autoren.

Der Körper wurde nach dem Vorgange von Knoevenagel³⁾ aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 und Phosphorpentoxyd dargestellt. Man tropfte das Carbinol zu etwa

¹⁾ Diese Annalen 405, 150 (1914).

²⁾ Diese Annalen 396, 272 (1913).

³⁾ a. a. O., S. 165.

drei Viertel seines Gewichtes Pentoxyd, wobei sich das Gemisch, je nach der Menge in Arbeit genommener Substanz (10—25 g Carbinol), auf 70—100° erwärmte. Dann ließ man einige Zeit stehen, destillierte den Kohlenwasserstoff ab, schüttelte mit Sodalösung durch, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte ihn schließlich über Natrium. Der Siedepunkt lag in der Regel bei 126—127° (746"). Die Ausbeuten betrugen etwa 80% der Theorie.

Zur Prüfung der Reinheit wurde ein Präparat analysiert.

0,2528 g gaben 0,8077 CO₂ und 0,2947 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₄	Gef.
C	87,2	87,1
H	12,8	13,0

Erwähnt sei noch, daß sich Kaliumbisulfat in diesem Falle als wasserentziehendes Mittel nicht eignet.

Ein Beweis für die Konstitution des Körpers ist von Knoevenagel nicht erbracht worden, doch ist anzunehmen, daß unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine Verschiebung der entstandenen Doppelbindung stattfindet. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Verbindung anscheinend nur sehr schwer ein Nitrosochlorid bildet. Auch entstand bei dem oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat keine Ketosäure, sondern ein Öl, das den Charakter einer Dicarbonsäure besaß. Unter 14 mm Druck ging die Säure zwischen 210° und 220° über, also etwa bei der Temperatur, bei der zweifach methylierte Adipinsäuren, beispielsweise das α,β -Derivat, sieden. Es ist daher zu vermuten, daß das Öl zur Hauptsache aus α,γ -Dimethyladipinsäure bestand, wenn es auch nicht gelang, ein reines Präparat herauszuarbeiten. Die Analyse des Silbersalzes der öligen Säure gab 53,5% Ag, statt ber. 55,6%.

Von den an verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungsreihen, die nahezu übereinstimmten, seien die beiden folgenden mitgeteilt.

- I. $d_4^{21,1} = 0,797$. — $n_a = 1,44086$, $n_D = 1,44361$, $n_\beta = 1,45020$,
 $n_\gamma = 1,45587$ bei $21,1^\circ$.
 II. $d_4^{15,6} = 0,8009$. — $n_a = 1,44315$, $n_D = 1,44603$, $n_\beta = 1,45263$,
 $n_\gamma = 1,45835$ bei $15,6^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_8H_{14} ⌈	36,28	36,48	0,66	1,06
Gef. { I.	36,45	36,65	0,67	1,07
{ II.	36,46	36,67	0,67	1,08
EM (Mittel)	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,01	+ 0,02
EΣ „	+ 0,16	+ 0,16	+ 2 %	+ 2 %

Aus Knoevenagels Daten ergibt sich $d_4^{20} = 0,799$ und $n_D^{20} = 1,4421$, wozu unsere Werte: $d_4^{20} = 0,798$ und $n_D^{20} = 1,4441$ gut stimmen.

Dieser Körper wurde aus dem 1,4-Dimethylcyclohexanol-1, gleichfalls mit Hilfe von Phosphorpentoxyd, gewonnen. Untersucht wurde ein Präparat, das zweimal über Natrium rektifiziert worden war und bei rascher Destillation zwischen 124° und 126° ($751''$) überging.

$d_4^{22,4} = 0,7985$; daraus $d_4^{22,0} = 0,7989$. — $n_a = 1,44112$, $n_D = 1,44372$, $n_\beta = 1,45056$, $n_\gamma = 1,45626$ bei $22,0^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_8H_{14} ⌈	36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	36,41	36,59	0,67	1,08
EM	+ 0,13	+ 0,11	+ 0,01	+ 0,02
EΣ	+ 0,12	+ 0,10	+ 2 %	+ 2 %

Die gefundenen Werte unterscheiden sich nicht wesentlich von früheren Beobachtungen.

Das Präparat wurde auf dem üblichen Wege, d. h. durch langsame Destillation reiner, trockner α -Cyclohexenylpropionsäure-1 gewonnen.

Siedep.₇₆₀ = $136,0$ – $136,4^\circ$. — $d_4^{17,3} = 0,8239$; daraus $d_4^{17,6} = 0,8237$. — $n_a = 1,46094$, $n_D = 1,46389$, $n_\beta = 1,47139$,
 $n_\gamma = 1,47773$ bei $17,6^\circ$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14} $\overline{F}$	36,28	36,48	0,66	1,05
Gef.	36,67	36,88	0,72	1,15
EM	+ 0,39	+ 0,40	+ 0,06	+ 0,10
E Σ	+ 0,35	+ 0,36	+ 9%	+ 10%

Die Eigenschaften dieses Präparates stimmen noch besser als die der früher von Auwers und Ellinger¹⁾ untersuchten Probe mit der Beschreibung überein, die Wallach²⁾ von dem Körper gegeben hat. Auch die Exaltationen, die früher etwas niedrig gefunden wurden, haben in diesem Falle normale Größe.

Das erste Präparat wurde aus 1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5 mit Phosphorpentoxyd dargestellt; für die späteren erhitzte man das Carbinol mit Kaliumbisulfat auf 150°. Für die Herstellung des dritten Präparats wurde das nötige Carbinol aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 bereitet, das aus krystallisiertem 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 durch Oxydation gewonnen worden war, also sicher keinerlei Beimengungen enthielt.

Das erste Präparat wurde auch analysiert.

0,2789 g gaben 0,8900 CO₂ und 0,3292 H₂O.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
C	87,0	87,0
H	13,0	13,2

I. Siedep.₇₆₀ = 139—141°. — $d_4^{24,7} = 0,7941$. — $n_\alpha = 1,44102$, $n_D = 1,44378$, $n_\beta = 1,45057$, $n_\gamma = 1,45638$ bei 24,7°.

II. Siedep. = 140°. — $d_4^{18,8} = 0,8048$, daraus $d_4^{13,1} = 0,8054$. — $n_\alpha = 1,44625$, $n_D = 1,44917$, $n_\beta = 1,45596$, $n_\gamma = 1,46154$ bei 13,1°.

III. Siedep. = 140,5—142°. — $d_4^{14,8} = 0,8025$; daraus $d_4^{13,5} = 0,8031$. — $n_\alpha = 1,44604$, $n_D = 1,44909$, $n_\beta = 1,45591$, $n_\gamma = 1,46155$ bei 13,5°.

¹⁾ Diese Annalen **387**, 225 (1912).

²⁾ Diese Annalen **360**, 45 (1908).

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{16}F$	40,88	41,09	0,73	1,17
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \end{array} \right.$	41,28	41,50	0,77	1,24
	41,14	41,37	0,77	1,21
	41,22	41,47	0,79	1,24
EM (Mittel)	+ 0,33	+ 0,36	+ 0,05	+ 0,06
EΣ „	+ 0,27	+ 0,29	+ 7%	+ 5%

Die Verbindung ist bereits früher von Wallach und Schlubach¹⁾ dargestellt worden, die an ihrem Präparat ähnliche Konstanten feststellten. Der Kohlenwasserstoff bildet leicht ein *Nitroschlorid*, dessen Schmelzpunkt wir, ebenso wie jene Autoren, bei 134° fanden.

1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-1. Eine Lösung von 10 g Trimethylcyclohexen in 30 ccm Eisessig wurde anfangs unter Wasser-, zum Schluß unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, goß man es in Wasser und reinigte das abgeschiedene Chlorid in der üblichen Weise.

Der Körper ist ein wasserhelles Öl, das unter 20 mm Druck bei 68—69° siedet.

0,1609 g gaben 0,1419 Cl.

	Ber. für $C_9H_{17}Cl$	Gef.
Cl	22,1	21,8
$d_4^{15,5} = 0,9217$; daraus $d_4^{15,2} = 0,9219$. — $d_4^{20} = 0,918$. —		
$n_a = 1,45182$, $n_D = 1,45455$, $n_\beta = 1,46035$, $n_\gamma = 1,46555$ bei 15,2°.		

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{17}Cl$	46,22	46,43	0,72	1,17
Gef.	46,98	47,22	0,76	1,23
EM	+ 0,76	+ 0,79	+ 0,04	+ 0,06
EΣ	+ 0,47	+ 0,49	+ 6%	+ 5%

1,3,5-Trimethylcyclohexylbromid-1. Diese Substanz wurde entsprechend wie das Dimethylcyclohexylbromid (vgl. oben) dargestellt. Die Ausbeute war gleichfalls gut.

Das farblose Öl siedete unter 23 mm Druck bei 95—98°.

¹⁾ Diese Annalen 396, 284 (1913).

0,1725 g gaben 0,1589 AgBr.

	Ber. für C ₉ H ₁₇ Br.		Gef.	
Br	39,0		39,2	
d ₄ ^{1,2} = 1,1748; daraus d ₄ ^{1,1} = 1,1749. — d ₄ ^{2,0} = 1,166. — n _a = 1,47951, n _D = 1,48280, n _B = 1,48971, n _γ = 1,49532 bei 11,1°.				
	M _a	M _D	M _B - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₉ H ₁₇ Br	48,97	49,20	0,81	1,32
Gef.	49,54	49,83	0,89	1,38
EM	+ 0,57	+ 0,63	+ 0,08 ¹⁾	+ 0,06
EΣ	+ 0,28	+ 0,31	+ 10 % ¹⁾	+ 5 %

Versuche, das beschriebene Chlorid oder Bromid durch Zinkstaub und Alkohol zum *1,3,5-Trimethylcyclohexan* zu reduzieren, verliefen nicht befriedigend. Zwar entstand der gewünschte Kohlenwasserstoff, jedoch schrumpfte seine Menge bei den nötigen Reinigungsoperationen, durch die insbesondere ungesättigte Beimengungen beseitigt werden sollten, so zusammen, daß das schließlich erhaltene Präparat zu genauen Bestimmungen nicht mehr ausreichte; auch blieb zweifelhaft, ob es wirklich völlig rein war. Die Bemühungen zur Darstellung dieses Körpers wurden daher vorläufig abgebrochen.

12 g gut getrocknete, völlig reine *1,3-Dimethylcyclohexylidenessigsäure-5²⁾* wurden in einem Siedekolben unter Durchleiten eines langsamen Stromes von trockenem Kohlendioxyd im Ölbad auf etwa 220° erhitzt. Im Laufe von ungefähr 2 Stunden ging der Kohlenwasserstoff (7 g) über, der mit Sodalösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und dann über Natrium destilliert wurde.

Der Körper ist eine farblose, leicht bewegliche

¹⁾ Diese Werte sind so auffallend hoch, daß die Bestimmung von n_B vermutlich fehlerhaft ist.

²⁾ Diese noch nicht bekannte Verbindung wird an anderer Stelle beschrieben werden.

Flüssigkeit von lauchartigem Geruch und siedet unter 744 mm Druck bei 135–136°. Unter den gleichen Bedingungen, unter denen das isomere 1,3,5-Trimethylcyclohexen rasch und glatt ein Nitrosochlorid liefert, war bei diesem Kohlenwasserstoff keine ähnliche Umsetzung zu erzielen.

0,1683 g gaben 0,5361 CO₂ und 0,1977 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₆	Gef.
C	87,0	86,9
H	13,0	13,1

$d_4^{14,1} = 0,7922$; daraus $d_4^{14,6} = 0,7918$. — $n_a = 1,44334$, $n_D = 1,44628$, $n_\beta = 1,45313$, $n_\gamma = 1,45917$ bei 14,6°.

	M _a	M _D	M _β –M _a	M _γ –M _a
Ber. für C ₉ H ₁₆ ⌈	40,88	41,09	0,73	1,17
Gef.	41,59	41,83	0,79	1,28
EM	+ 0,71	+ 0,74	+ 0,06	+ 0,11
EΣ	+ 0,57	+ 0,60	+ 8%	+ 9%

Oxydativer Abbau. 2,3 g Kohlenwasserstoff wurden in Wasser und ein paar Tropfen Sodalösung verteilt und darauf unter Eiskühlung unter kräftigem Schütteln allmählich mit 2prozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nachdem 6,8 g Permanganat verbraucht waren — statt theoretisch 8,0 g — fing die Reaktion an langsamer zu verlaufen. Man unterbrach daher den Versuch, um das gebildete Keton nicht durch einen Überschuß des Oxydationsmittels zu zerstören, behandelte das Gemisch mit Wasserdampf und versetzte das Destillat mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat. Es wurden 1,2 g eines Semicarbazons erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 191° — langsam erhitzt — schmolz und sich auch bei der Mischprobe als das *Semicarbazon* des 1,3-Dimethylcyclohexanons-5 erwies.

II. Alkohole.

Cyclohexanol, .OH, 100,10.

Dieser einfache Körper ist von verschiedenen Forschern dargestellt worden, doch liegt noch keine voll-

ständige Reihe seiner spektrochemischen Konstanten vor. Von den im folgenden wiedergegebenen Beobachtungen bezieht sich die erste Reihe auf ein Präparat, das bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, ölige Flüssigkeit darstellte, während das zweite Präparat kristallisiert war und bei 23° schmolz.

I. Siedep.₁₅ = 66–69°. — $d_4^{22,6} = 0,9463$. — $n_a = 1,46330$, $n_D = 1,46560$, $n_\beta = 1,47141$, $n_\gamma = 1,47623$ bei 22,6°.

II. Schmelzp. = 23°. — $d_4^{36,6} = 0,9376$; daraus $d_4^{37,0} = 0,9373$. — $n_a = 1,45902$, $n_D = 1,46055$, $n_\beta = 1,46685$, $n_\gamma = 1,47146$ bei 37,0°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_6H_{12}O'$	29,11	29,23	0,43	0,70
Gef. { I.	29,15	29,28	0,44	0,70
II.	29,20	29,28	0,42	0,68
EM (Mittel)	+ 0,07	+ 0,05	± 0,00	– 0,01
EΣ „	+ 0,07	+ 0,05	± 0%	– 1%

Auch über diese oft dargestellte Verbindung findet man in der Literatur nur lückenhafte Angaben, die z. T. wenig miteinander übereinstimmen. Dies gilt namentlich für den Schmelzpunkt der Substanz, denn während manche Forscher sie nur als Öl erhalten haben, andere, wie Markownikow und Tscherdynzew¹⁾, sowie Sabatier und Mailhe²⁾, den niedrigen Schmelzpunkt 12° fanden, teilt Gutt³⁾ mit, daß der vollkommen reine Körper erst bei 96° schmilzt. Diese letzte Angabe ist anscheinend weder in die Sammelwerke, noch in die Lehrbücher aufgenommen worden, doch scheint sie auch nirgends widerrufen worden zu sein. Ein von uns untersuchtes Präparat, das aus Cyclohexanon und Magnesiumjodmethyl dargestellt worden war, schmolz bei 24–25°.

¹⁾ Zentralbl. 1900, II, 630.

²⁾ Zentralbl. 1904, II, 219.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2069 (1907).

Siedep.₁₆ = 56,5°. — $d_4^{24,9} = 0,9249$; daraus $d_4^{24,85} = 0,9251$. — $n_a = 1,45631$, $n_D = 1,45874$, $n_\beta = 1,46428$, $n_\gamma = 1,46908$ bei 24,65°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef.	33,55	33,70	0,50	0,81
EM	— 0,16	— 0,15	± 0,00	± 0,00
EΣ	— 0,14	— 0,13	± 0% ₀	± 0% ₀

Die gleichfalls spärlichen Literaturangaben über diese Substanz mögen durch die folgenden Beobachtungen ergänzt werden. Das Präparat war durch katalytische Reduktion von o-Kresol gewonnen worden und enthielt höchstens Spuren von Cyclohexanol.

Siedep. = 167,4—167,6°. — $d_4^{13,4} = 0,9333$. — $n_a = 1,46352$, $n_D = 1,46585$, $n_\beta = 1,47180$, $n_\gamma = 1,47665$ bei 13,4°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef.	33,71	33,85	0,51	0,82
EM	± 0,00	± 0,00	+ 0,01	+ 0,01
EΣ	± 0,00	± 0,00	+ 2% ₀	+ 1% ₀

Über die Konstanten dieses Körpers liegen zahlreiche Literaturangaben vor, die sich teils auf die aktive, teils auf die inaktive Modifikation, sowie teils auf die cis-, teils auf die trans-Form beziehen. Wir haben ein Präparat von der Firma Poulenc Frères, das aus m-Kresol dargestellt worden war, einmal im ursprünglichen Zustand untersucht und darauf ein zweites Mal, nachdem es durch Behandlung mit Semicarbazid von etwa beigemengtem Keton befreit und 1½ Stunden im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur getrocknet worden war. Es ist schon in der Einleitung darauf

hingewiesen worden, daß die spektrochemischen Konstanten der beiden Proben erheblich voneinander abweichen, ohne daß man sagen könnte, welche Reihe von Bestimmungen den Vorzug verdiene. Es mußte daher bei der Berechnung der Exaltationen vorläufig das Mittel der beiden Reihen genommen werden.

I. $d_4^{24,4} = 0,9152$. — $n_a = 1,45497$, $n_D = 1,45734$, $n_\beta = 1,46319$, $n_\gamma = 1,46819$ bei $24,4^\circ$.

II. Siedep.₁₄ = $76-78^\circ$. — $d_4^{24,6} = 0,9179$; daraus $d_4^{24,3} = 0,9182$. — $n_a = 1,45217$, $n_D = 1,45444$, $n_\beta = 1,46031$, $n_\gamma = 1,46502$ bei $24,3^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef. { I.	33,83	33,98	0,52	0,84
II.	33,54	33,68	0,52	0,82
EM (Mittel)	- 0,02	- 0,02	+ 0,02	+ 0,02
EΣ „	- 0,02	- 0,02	+ 4 %	+ 2 %

1-Methylcyclohexanol-4, $CH_3 \cdot \text{Cyclohexyl} \cdot OH$, 114,11.

Auch von dieser Substanz wurde ein von Poulenc Frères bezogenes Präparat vor (I) und nach (II) der Reinigung, die in der oben angegebenen Weise geschah, untersucht. Die erhaltenen Werte weichen in ähnlicher, doch nicht so ausgeprägter Weise voneinander ab und stimmen ziemlich mit den vereinzeltten Angaben in der Literatur überein.

I. $d_4^{20,7} = 0,9175$. — $n_a = 1,45595$, $n_D = 1,45833$, $n_\beta = 1,46406$, $n_\gamma = 1,46897$ bei $20,7^\circ$.

II. Siedep.₁₂ = $74,7-75,2^\circ$. — $d_4^{22,5} = 0,9183$. — $n_a = 1,45366$, $n_D = 1,45594$, $n_\beta = 1,46160$, $n_\gamma = 1,46651$ bei $22,5^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef. { I.	33,80	33,95	0,52	0,83
II.	33,63	33,78	0,51	0,82
EM (Mittel)	+ 0,01	+ 0,02	+ 0,02	+ 0,02
EΣ „	+ 0,01	+ 0,02	+ 4 %	+ 2 %

In Übereinstimmung mit den Angaben von Wallach¹⁾ erhielten wir diesen Alkohol aus *inaktivem* 1-Methylcyclohexanon-3 nur in einer flüssigen Modifikation, während Zelinsky²⁾ aus aktivem Material neben einem öligen Präparat, dessen Einheitlichkeit zweifelhaft sein dürfte, eine feste, bei 71—72° schmelzende, Form gewann.

Vor der Destillation leiteten wir durch unser Präparat, das in üblicher Weise nach der Grignardschen Methode bereitet worden war, 2 $\frac{1}{2}$ Stunden einen gut getrockneten Strom von Wasserstoff und rektifizierten es darauf zweimal unter vermindertem Druck.

Siedep.₂₁ = 79—81°. — $d_4^{22,0} = 0,9028$. — $n_D = 1,45177$, $n_D = 1,45414$, $n_B = 1,45984$, $n_F = 1,46463$ bei 22,9°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_{16}O'$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	38,27	38,44	0,59	0,94
EM	— 0,03	— 0,03	+ 0,02	+ 0,01
EΣ	— 0,02	— 0,02	+ 4 %	+ 1 %

Sabatier und Mailhe³⁾, die diesen Körper zuerst erwähnen, erhielten ihn in Nadeln vom Schmelzp. 50°. Auch Wallach⁴⁾ gewann ihn in fester Form⁵⁾, betont jedoch, daß man hierfür ganz reines 1-Methylcyclohexanon-4 anwenden müsse. Wir verwendeten ein Präparat dieses Ketons, das aus dem zugehörigen Alkohol durch Oxydation mit Beckmannscher Mischung gewonnen worden war und schwerlich noch Carbinol beigemischt

¹⁾ Diese Annalen **396**, 271 (1913).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2880 (1901); **35**, 2679 (1902).

³⁾ Zentralbl. **1905**, II, 483.

⁴⁾ Diese Annalen **396**, 266 (1913).

⁵⁾ Über den Schmelzpunkt teilt Wallach nichts mit.

enthielt. Trotzdem blieb das daraus nach Grignard hergestellte Dimethylcyclohexanol bei Zimmertemperatur flüssig. Ob es ein Gemisch stereoisomerer Formen darstellte, oder das angewandte Keton nicht genügend rein war, bleibt fraglich, da aus äußeren Gründen eine Wiederholung des Versuches vorläufig unterbleiben mußte.

Siedep.₁₂ = 70—72°. — $d_4^{23,9} = 0,9060$. — $n_D = 1,45317$, $n_D = 1,45584$, $n_\beta = 1,46141$, $n_\gamma = 1,46622$ bei 23,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	38,24	38,40	0,60	0,95
EM	- 0,06	- 0,07	+ 0,03	+ 0,02
EΣ	- 0,05	- 0,05	+ 5 %	+ 2 %

Von den untersuchten Präparaten wurde das erste aus 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, das nach dem Knoevenagelschen Verfahren gewonnen worden war, durch Kochen mit Alkohol und Natrium hergestellt. Es blieb flüssig (1).

Ebenso war ein von der Firma Poulenc Frères bezogenes Präparat flüssig. Die Konstanten dieses Produktes stimmten im wesentlichen mit denen der anderen Präparate überein; sie werden hier weggelassen, da der Reinheitsgrad dieses Präparates nicht näher festgestellt worden ist.

Das bereits in der Einleitung erwähnte, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellte Präparat bestand etwa zu zwei Dritteln aus nadeligen Aggregaten, die mit einem Öl durchtränkt waren. Die Krystalle wurden scharf abgesaugt und so oft zwischen Fließpapier gepreßt, bis sie frei von Öl waren. Die so erhaltenen weißen Krystalle scheinen beliebig lange haltbar zu sein, denn die seit etwa einem Jahr aufbewahrten Proben sind noch unverändert. Aus

eiskaltem, niedrig siedendem Petroläther krystallisiert der Körper in langen, glänzenden Nadeln, die bei 36–38° schmelzen. Die Konstanten des festen Alkohols sind unter III angegeben.

Die flüssig gebliebenen Anteile jenes Präparates wurden mit Hilfe eines Aufsatzes, der 3 Linnemannsche Siebe enthielt, im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf von 80–81,5° (10''), der etwas feucht war, ging die gesamte Menge zwischen 81,5° und 82° unter 9 mm Druck über, davon das meiste konstant bei 81,5°. Trotz ihres gleichen Siedepunktes waren die zu verschiedenen Zeiten übergegangenen Anteile nicht ganz gleichartig, denn beim Abkühlen in einer Kältemischung und langsamem Wiederauftauen zeigte sich, daß der Anteil an festem Alkohol in den früher übergegangenen Fraktionen höher war als in den späteren. Unter II sind die Konstanten verzeichnet, die an einer mittleren Fraktion festgestellt wurden. Dieses Produkt siedete unter 16 mm Druck bei 89° und unter 752 mm Druck bei 181°.

- I. $d_4^{18,4} = 0,9004$. — $n_a = 1,45395$, $n_D = 1,45622$, $n_\beta = 1,46208$, $n_\gamma = 1,46683$ bei 18,4°.
 II. $d_4^{18,25} = 0,8999$; daraus $d_4^{18,55} = 0,8996$. — $n_a = 1,45354$, $n_D = 1,45601$, $n_\beta = 1,46181$, $n_\gamma = 1,46652$ bei 18,55°.
 III. $d_4^{18,9} = 0,8806$; daraus $d_4^{18,4} = 0,8810$. — $n_a = 1,44440$, $n_D = 1,44700$, $n_\beta = 1,45238$, $n_\gamma = 1,45727$ bei 18,4°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_{16}O'$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef. {	I. 38,52	38,69	0,60	0,94
	II. 38,54	38,72	0,60	0,95
	III. 38,66	38,86	0,60	0,97
EM (Mittel)	+ 0,27	+ 0,29	+ 0,03	+ 0,02
EΣ „	+ 0,21	+ 0,23	+ 5 %	+ 2 %

Acetat. Zur Darstellung des Essigesters wurde das Carbinol 2 Stunden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gekocht. Da das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt nicht ganz konstant siedete, wurde die Behandlung mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von

etwas wasserfreiem Natriumacetat wiederholt. Nunmehr ging die in üblicher Weise gereinigte Verbindung unter 11 mm Druck glatt bei 84–85° über.

Zur Prüfung seiner Reinheit wurde der Körper analysiert, obwohl er bereits bekannt ist.¹⁾

0,2779 g gaben 0,7192 CO₂ und 0,2735 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂		Gef.	
C	70,6		70,6	
H	10,6		11,0	
d ₄ ²⁰ = 0,9279; daraus d ₄ ^{20,2} = 0,9277. — n _α = 1,43526, n _D = 1,43758, n _β = 1,44312, n _γ = 1,44771 bei 20,2°.				
	M _α	M _D	M _β –M _α	M _γ –M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O·O''	47,62	47,83	0,73	1,18
Gef.	47,87	48,09	0,75	1,19
EM	+ 0,25	+ 0,26	+ 0,02	+ 0,01
EΣ	+ 0,15	+ 0,15	+ 3%	+ 1%

Unser Wert für den Brechungsindex stimmt genau mit dem Knoevenagelschen überein: $n_D^{20} = 1,4375$; die Dichte fand jener Autor etwas niedriger: $d_4^{21} = 0,9226$, oder $d_4^{20} = 0,923$.

Von dem Alkohol, der aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 und Magnesiumjodmethyl in der gewöhnlichen Weise dargestellt wurde, kamen vier Präparate zur Untersuchung. Für die Herstellung von I–III diente Keton, das durch Oxydation von flüssigem 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 gewonnen worden war, während das Ausgangsmaterial für IV aus der festen Modifikation jenes Carbinols bereitet wurde. Präparat I wurde vor der Destillation 5 Stunden im Wasserstoffstrom getrocknet und auch analysiert.

0,3143 g gaben 0,8770 CO₂ und 0,3637 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ O	Gef.
C	76,0	76,1
H	12,8	12,9

¹⁾ Knoevenagel, diese Annalen 297, 162 (1897).

- I. Siedep.₁₈ = 83—85°. — $d_4^{24.7} = 0,8861$. — $n_a = 1,44865$, $n_D = 1,45115$, $n_\beta = 1,45674$, $n_\gamma = 1,46160$ bei 24,7°.
- II. Siedep.₁₈ = 80,5—81°. — $d_4^{14.8} = 0,8900$; daraus $d_4^{14.9} = 0,8899$. — $n_a = 1,45328$, $n_D = 1,45540$, $n_\beta = 1,46140$, $n_\gamma = 1,46610$ bei 14,9°.
- III. Siedep.₁₈ = 78—78,5°. — $d_4^{13.8} = 0,8916$; daraus $d_4^{13.6} = 0,8918$. — $n_a = 1,45271$, $n_D = 1,45490$, $n_\beta = 1,46074$, $n_\gamma = 1,46530$ bei 13,6°.
- IV. Siedep.₁₉ = 82—83°. — $d_4^{16.8} = 0,8876$; daraus $d_4^{16.3} = 0,8880$. — $n_a = 1,45108$, $n_D = 1,45971$, $n_\beta = 1,45921$, $n_\gamma = 1,46422$ bei 16,3°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{18}O$	42,90	43,09	0,64	1,04
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \\ \text{IV.} \end{array} \right.$	43,00	43,20	0,67	1,07
	43,19	43,37	0,67	1,06
	43,06	43,24	0,65	1,03
	43,10	43,32	0,67	1,08
EM (Mittel)	+ 0,19	+ 0,19	+ 0,03	+ 0,02
EΣ „	+ 0,13	+ 0,13	+ 5 %	+ 2 %

Auch Wallach und Schlubach¹⁾ haben die Verbindung auf dem gleichen Wege dargestellt und geben an, daß sie unter gewöhnlichem Druck bei 181° siedet.

III. Ketone.

Cyclopentanon, 84,06.

Es wurden drei Präparate dieses Körpers untersucht. Das erste wurde durch trockene Destillation von adipinsäurem Calcium dargestellt und im Vakuum rektifiziert. Das zweite war von den Elberfelder Farbfabriken zur Verfügung gestellt worden. Das dritte wurde aus dem Semicarbazon dieses Produktes zurückgewonnen.

- I. Siedep.₁₀ = 23,2—23,6°. — $d_4^{17.0} = 0,9516$; daraus $d_4^{17.3} = 0,9513$. — $n_a = 1,43587$, $n_D = 1,43817$, $n_\beta = 1,44390$, $n_\gamma = 1,44867$ bei 17,3°.
- II. Siedep. = 130,2—130,6°. — $d_4^{15.8} = 0,9530$; daraus $d_4^{15.7} = 0,9531$. — $n_a = 1,43647$, $n_D = 1,43877$, $n_\beta = 1,44448$, $n_\gamma = 1,44927$ bei 15,7°.

¹⁾ Diese Annalen 396, 286 (1913).

III. Siedep. = 130,0—130,4°. — $d_4^{18,2} = 0,9509$; daraus $d_4^{17,8} = 0,9513$. — $n_a = 1,43535$, $n_D = 1,43757$, $n_\beta = 1,44340$, $n_\gamma = 1,44820$ bei 17,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_8O''	22,99	23,10	0,36	0,59
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \end{array} \right.$	23,10	23,20	0,37	0,59
	23,08	23,19	0,37	0,59
	23,07	23,18	0,37	0,59
EM (Mittel)	+ 0,09	+ 0,09	+ 0,01	$\pm$ 0,00
$E\Sigma$ „	+ 0,11	+ 0,11	+ 3 %	$\pm$ 0 %

Aus den drei Dichtebestimmungen berechnet sich übereinstimmend der Wert $d_4^{20} = 0,949$, während sich aus den Beobachtungen von Wislicenus und Hentzschel¹⁾ $d_4^{20} = 0,943$ ergibt, und Wallach²⁾ $d_{20}^{20} = 0,948$ oder $d_4^{20} = 0,946$ fand. Der Mittelwert für den Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4368$ stimmt fast überein mit dem Wallachschen Wert 1,4366. Den Siedepunkt fanden wir genau wie Wislicenus und Hentzschel; Wallach gibt 129° an.

Die beiden ersten Proben, die zur Untersuchung kamen, waren käufliche Präparate, die durch Behandlung mit Chromsäure von etwa beigemengtem Cyclohexanol befreit worden waren. Die dritte Probe war über das Semicarbazon gereinigt worden.

I. Siedep.₁₁ = 46,5°. — $d_4^{16,8} = 0,9487$. — $n_a = 1,45004$, $n_D = 1,45242$, $n_\beta = 1,45834$, $n_\gamma = 1,46346$ bei 16,8°.

II. Siedep. = 154°. — $d_4^{14,8} = 0,9510$; daraus $d_4^{14,7} = 0,9511$. — $n_a = 1,45074$, $n_D = 1,45311$, $n_\beta = 1,45908$, $n_\gamma = 1,46409$ bei 14,7°.

III. Siedep. = 156,6—156,8°. — $d_4^{15,6} = 0,9501$; daraus $d_4^{15,3} = 0,9503$. — $n_a = 1,45024$, $n_D = 1,45261$, $n_\beta = 1,45859$, $n_\gamma = 1,46370$ bei 15,3°.

¹⁾ Diese Annalen 275, 313 (1893).

²⁾ Diese Annalen 353, 331 (1907).

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O''$	27,59	27,72	0,43	0,71
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \end{array} \right.$	27,79	27,92	0,44	0,72
	27,76	27,89	0,44	0,71
	27,75	27,88	0,44	0,72
EM (Mittel)	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,01	+ 0,01
EΣ „	+ 0,18	+ 0,18	+ 2 %	+ 1 %

Die aus den drei Beobachtungsreihen abgeleiteten Mittelwerte $d_4^{20} = 0,946$ und $n_D^{20} = 1,4507$ sind identisch mit den Werten, die sich aus Wallachs¹⁾ Angaben berechnen.

Das Präparat war aus korksauerm Calcium nach der Vorschrift von Wislicenus und Mager²⁾ dargestellt worden. Ob die letzte Reinigung über die Bisulfitverbindung oder über das Semicarbazon erfolgte, geht aus den vorhandenen Aufzeichnungen nicht hervor; auch fehlt die Angabe des Siedepunktes. Auf jeden Fall war aber die Substanz sorgfältig gereinigt worden und siedete völlig konstant.

$d_4^{21,5} = 0,9498$; daraus $d_4^{21,9} = 0,9495$. — $n_\alpha = 1,45801$, $n_D = 1,46027$, $n_\beta = 1,46646$, $n_\gamma = 1,47149$ bei $21,9^\circ$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O''$	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,22	32,35	0,51	0,81
EM	+ 0,03	+ 0,01	$\pm 0,00$	$- 0,01$
EΣ	+ 0,03	+ 0,01	$\pm 0\%$	$- 1\%$

Auch in diesem Fall stimmen unsere Beobachtungen mit denen von Wallach³⁾ gut überein, denn aus den oben mitgeteilten Zahlen ergibt sich $d_4^{20} = 0,951$ und $n_D^{20} = 1,4611$, während man aus Wallachs Daten die Werte 0,949 und 1,4609 erhält.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Diese Annalen 275, 357 (1893).

³⁾ a. a. O.

Ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestelltes Präparat wurde über das Semicarbazon gereinigt.

Siedep.₇₄₀ = 167°. — $d_4^{15,1} = 0,9296$; daraus $d_4^{14,6} = 0,9300$. — $n_a = 1,44827$, $n_D = 1,45049$, $n_\beta = 1,45653$, $n_\gamma = 1,46135$ bei 14,6°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{12}O''$	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,29	32,42	0,51	0,81
EM	+ 0,10	+ 0,08	± 0,00	— 0,01
EΣ	+ 0,09	+ 0,07	± 0 %	— 1 %

Die gefundenen Werte weichen nicht wesentlich von denen früherer Beobachter ab, soweit die betreffenden Konstanten bereits bestimmt worden sind.

Untersucht wurde ein Präparat, das aus käuflichem inaktivem 1-Methylcyclohexanol-3 durch Oxydation mit Beckmannschem Gemisch dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt worden war. Zum Schluß wurde es zweimal im Vakuum rektifiziert.

Siedep.₁₅ = 60—60,2°. — $d_4^{15,15} = 0,9139$. — $n_a = 1,44092$, $n_D = 1,44313$, $n_\beta = 1,44914$, $n_\gamma = 1,45394$ bei 25,15°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{12}O''$	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,39	32,53	0,52	0,82
EM	+ 0,20	+ 0,19	+ 0,01	± 0,00
EΣ	+ 0,18	+ 0,17	+ 2 %	± 0 %

Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die physikalischen Eigenschaften des inaktiven 1-Methylcyclohexanons-3 stimmen in der Mehrzahl zu unseren Beobachtungen.

1-Methylcyclohexanon-4, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{O}$, 112,10.

Die Darstellung und Reinigung geschah wie bei der eben besprochenen Verbindung.

Siedep._{10,5} = 55,8–56,4°. — $d_4^{24,4}$ = 0,9119. — $n_D = 1,44092$,
 $n_D = 1,44322$, $n_\beta = 1,44918$, $n_\gamma = 1,45413$ bei 24,4°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}''$	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,46	32,60	0,52	0,84
EM	+ 0,27	+ 0,26	+ 0,01	+ 0,02
EΣ	+ 0,24	+ 0,23	+ 2%	+ 2%

Auch in diesem Fall weichen die wenigen bereits bekannten Daten nicht wesentlich von den neuen Werten ab.

1,3-Dimethylcyclohexanon-5, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{O}$, 126,11.

Von den zahlreichen Beobachtungsreihen lassen wir hier alle diejenigen fort, die nur zur Nachprüfung von Bestimmungen an den gleichen Präparaten ausgeführt worden sind, wobei ausnahmslos die früheren Beobachtungen bestätigt wurden.

Zur Darstellung des ersten Präparats wurde zunächst 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 mit Natrium und siedendem Alkohol zum 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 reduziert. Da das Reaktionsprodukt ungesättigte Bestandteile enthielt, behandelte man es in der Kälte mit 2prozentiger Kaliumpermanganatlösung, bis bei weiterem Zusatz die rote Farbe nicht mehr verschwand. Dann wurde der in üblicher Weise isolierte, gesättigte Alkohol mit Chromsäuremischung oxydiert und das entstandene Keton über sein Semicarbazon gereinigt.¹⁾

¹⁾ Die bequemere Reduktion des ungesättigten Ketons nach der Paal-Skitaschen Methode haben wir erst später ausgeführt; die Eigenschaften des in guter Ausbeute erhaltenen gesättigten Ketons stimmten mit denen der anderen Präparate im wesentlichen überein.

Präparat II stammte von der Firma Poulenc Frères, war aus sym. m-Xylenol durch katalytische Reduktion gewonnen worden und wurde gleichfalls vor der Untersuchung in sein Semicarbazon verwandelt und daraus wieder abgeschieden.

Ein weiteres Präparat war von der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf dem gleichen Wege dargestellt worden. Es wurde einmal in frisch destilliertem Zustand untersucht (III); ein zweites Mal nach der Wiederabscheidung aus seiner Bisulfitverbindung (IV).

Präparat V war aus öligem, VI aus festem 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 (vgl. oben) durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen worden. Erstere Probe wurde über die Bisulfitverbindung, letztere über das Semicarbazon gereinigt.

I. Siedep.₁₂ = 70–72°. — $d_4^{24,5} = 0,8916$. — $n_a = 1,43861$, $n_D = 1,44102$, $n_\beta = 1,44701$, $n_\gamma = 1,45197$ bei 24,5°.

II. Siedep. = 179–180°. — $d_4^{13,55} = 0,9034$; daraus $d_4^{13,25} = 0,9036$. — $n_a = 1,44483$, $n_D = 1,44708$, $n_\beta = 1,45313$, $n_\gamma = 1,45803$ bei 13,25°.

III. Siedep. = 180°. — $d_4^{15,1} = 0,8959$; daraus $d_4^{14,7} = 0,8962$. — $n_a = 1,44270$, $n_D = 1,44492$, $n_\beta = 1,45101$, $n_\gamma = 1,45579$ bei 14,7°.

IV. Siedep. = 180°. — $d_4^{13,7} = 0,8963$; daraus $d_4^{13,2} = 0,8967$. — $n_a = 1,44272$, $n_D = 1,44542$, $n_\beta = 1,45118$, $n_\gamma = 1,45590$ bei 13,2°.

V. Siedep. = 178–179°. — $d_4^{14,0} = 0,8986$; daraus $d_4^{13,9} = 0,8987$. — $n_a = 1,44273$, $n_D = 1,44492$, $n_\beta = 1,45103$, $n_\gamma = 1,45596$ bei 13,9°.

VI. Siedep. = 180°. — $d_4^{13,0} = 0,8935$; daraus $d_4^{13,2} = 0,8933$. — $n_a = 1,44077$, $n_D = 1,44333$, $n_\beta = 1,44916$, $n_\gamma = 1,45416$ bei 18,2°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$	
Ber. für $C_8H_{14}O''$	36,79	36,95	0,58	0,93	
Gef. {	I.	37,18	37,35	0,61	0,98
	II.	37,13	37,30	0,60	0,95
	III.	37,28	37,45	0,61	0,96
	IV.	37,26	37,46	0,62	0,96
	V.	37,18	37,34	0,61	0,96
	VI.	37,25	37,44	0,62	0,98
EM (Mittel)	+ 0,42	+ 0,44	+ 0,03	+ 0,04	
EΣ „	+ 0,33	+ 0,35	+ 5%	+ 4%	

Der Siedepunkt unserer Präparate — im Mittel 180° — liegt etwas tiefer als ihn Knoevenagel¹⁾ — 181° bis 182° — und Wallach²⁾ — $181,5-182^{\circ}$ — fanden. Dichte und Brechungsindex der reinsten Präparate stimmen sehr nahe überein mit Wallachs Beobachtungen.

Das *Semicarbazon* des Körpers schmilzt nach unseren Erfahrungen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 188° und 191° (Knoevenagel: $190-191^{\circ}$); den hohen Schmelzpunkt 201° , den Wallach fand, haben wir nicht beobachtet.

Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer und homologer hydroaromatischer Verbindungen;

von K. v. Auwers.

(Eingelaufen am 1. Juni 1915.)

Der praktische Nutzen, den die Spektrochemie für die Ermittlung des Sättigungszustandes bei chemischen Verbindungen aller Art bietet, ist durch ungezählte Beispiele erhärtet. Darüber hinaus leistet sie bekanntlich auch treffliche Dienste, wenn es sich um die Feststellung der gegenseitigen Lage von Doppelbindungen in den Molekülen mehrfach ungesättigter Körper handelt, oder um die Unterscheidung zwischen endocyclischen und semicyclischen Doppelbindungen; auch die Zugehörigkeit von Substanzen zu bestimmten Körperklassen läßt sich

¹⁾ Diese Annalen **297**, 164 (1897).

²⁾ Diese Annalen **397**, 199 (1913).