aus einem Vergleichspräparat von Pentamethylbenzol hergestellte *Pikrat*; auch die Mischung beider Proben zeigte denselben Schmelzpunkt. Jacobsen¹⁾ gibt für diese Verbindung den etwas höheren Schmelzpunkt 131° an.

Durch Natronlauge wurde aus der Pikrinsäureverbindung der Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt. Das so gewonnene *Pentamethylbenzol* schmolz ohne weitere Reinigung bei 50–51°, ebenso das Vergleichspräparat und eine Mischung von beiden. Nach Jacobsen (a. a. O.) liegt der Schmelzpunkt des reinen Körpers bei 51,5°.

II. Über Carbonsäuren der Semibenzolgruppe; von K. v. Auwers und K. Ziegler.

Es ist früher²⁾ gezeigt worden, daß das *gechlorte hydraromatische Keton* A sich mit Zink und Bromessigester zu dem *Oxycarbonsäureester* B kondensieren läßt. Verliert dieser Ester Wasser, so entsteht das *Semibenzolderivat* C, das bei höherer Temperatur die charakteristische Umlagerung der chlorierten Semibenzole erleidet, indem es in den *aromatischen Ester* D übergeht. Auch die zugehörigen drei Säuren, die sich analog ihren Estern verhalten, konnten gewonnen werden.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 898 (1887).

²⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 588 (1911).

Durch Erwärmen kann man aus dem Ester der Oxysäure das zugehörige Semibenzolderivat nicht gewinnen, da unter diesen Bedingungen das Produkt der Wasserabspaltung sich sogleich unter lebhaftem Aufsieden in das aromatische Isomere umwandelt. Dagegen kann man dem Ester durch Schütteln mit Ameisensäure ohne weitere Veränderung Wasser entziehen und aus dem entstandenen dreifach ungesättigten Ester durch vorsichtige Verseifung die *1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthen- $[\alpha\text{-carbonsäure}]$* (II) darstellen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $101\text{--}103^\circ$.

Beim Schmelzen lagert sie sich unter Aufsieden und schwacher Entwicklung von Kohlendioxyd in die α -[*p*-Tolyl]- β,β -dichlorisobuttersäure (III) um. Auch beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbad oder durch längeres Kochen einer Lösung der hydroaromatischen Säure in Schwerbenzin tritt diese Umwandlung ein. Am besten erhitzt man aber zu diesem Zweck die eben genannte Lösung im Rohr auf $140\text{--}150^\circ$. Jedoch konnte auf keine Weise eine so glatte Umlagerung bewirkt werden, wie sie bei dem niedrigeren Homologen möglich ist, denn es bildeten sich neben der gewünschten Säure regelmäßig ölige und schmierige Substanzen, die zum größten Teil aus dem aromatischen Dichlorid IV bestanden. Vermutlich wird die tertiär gebundene Carboxylgruppe leichter abgespalten als das in sekundärer Bindung befindliche Carboxyl des entsprechenden Propionsäurederivates.

Das Umlagerungsprodukt krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 135—136° und ist, wie die homologe Verbindung, sehr empfindlich gegen Alkali, denn sowohl durch Natronlauge wie durch Soda wird es alsbald in das *α,p*-Dimethyl-β-chlorstyrol (V) verwandelt. Man kann daher die Säure nicht durch alkalische Verseifung ihres durch Umlagerung leicht erhältlichen *Esters* gewinnen. Aber auch mit Säuren gelang eine glatte Verseifung dieses *Esters* nicht, denn wäßrige Salzsäure griff ihn nicht merklich an, und beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure entstanden stets schmierige Produkte. Man ist daher vorläufig für die Darstellung der aromatischen Säure auf die unbequeme und wenig ergiebige Methode angewiesen, die auf der Umlagerung der freien hydroaromatischen Säure beruht.

Um die Konstitution der aromatischen Säure sicher zu beweisen, wäre es erwünscht gewesen, das bei ihrem Abbau entstehende Styrolderivat durch Oxydation in *Methyl-p-tolylketon* verwandeln zu können. Die vorhandene Menge reichte jedoch hierzu nicht aus, und so begnügte man sich damit, daß der Chlorgehalt, die ungesättigte Natur und der charakteristische Geruch dieses Abbauprodukt unzweifelhaft als ein Styrol erkennen ließen, und damit indirekt auch die Struktur der Säure festgelegt war.

Sehr merkwürdige Erfahrungen machten wir bei Versuchen, das Keton A mit Zink und *α*-Bromisobuttersäureester zu kondensieren und aus diesem Produkt Wasser abzuspalten. Bei den ersten Versuchen trat eine Reaktion zwischen den Komponenten ein, die aber plötzlich in eine explosionsartige Zersetzung überging. Bei späteren, in kleinerem Maßstab angestellten Versuchen gelang es zwar, die Reaktion ohne Unfall zu Ende zu führen, doch ließ sich aus den geringen Mengen des Reaktionsgemisches keine einheitliche Substanz isolieren. Als aber größere Mengen Material dargestellt werden sollten, versagte die Kondensation gänzlich, denn trotz aller

Kunstgriffe und Abänderungsversuche wurde das Zink von dem Gemisch des Ketons und des bromierten Esters nicht angegriffen. Ähnliche Schwierigkeiten waren auch bei der Kondensation des Ketons mit α -Brompropionsäureester aufgetreten (vgl. experimentellen Teil), hatten sich da aber überwinden lassen. Da die Reaktion mit α -Bromisobuttersäureester nicht erzwungen werden konnte, haben wir diesen Versuch fürs erste aufgegeben, gedenken aber auf ihn zurückzukommen, da es von Interesse ist festzustellen, wie sich das erwartete Kondensationsprodukt, das nicht in der gewöhnlichen Weise Wasser abspalten kann, beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln verhalten wird.

Um zu prüfen, ob sich aus den *höheren gechlorten Ketonen* Säuren der Semibenzolgruppe gewinnen lassen, untersuchte man die Einwirkung von Zink und *Bromessigester* auf das aus dem *as. m-Xylenol* erhältliche Keton. Die Reaktion verlief in normaler Weise, jedoch entstand an Stelle des sehr unbeständigen Oxycarbonsäureesters sofort das Semibenzolderivat, der *1,3-Dimethyl-1-dichlor-methyl-cyclohexadien-(2,5)-methencarbonsäureäthylester-(4)*, der ein dickes, dunkelgefärbtes Öl darstellte. Aus ihm kann man durch Verseifung leicht die *freie Säure* (VI) gewinnen, die bei 125—126° schmilzt.

Sowohl die Säure wie ihr Ester zeichnen sich durch eine für derartige Semibenzolderivate *ungewöhnliche Be-*

ständigkeit aus. Erst bei 150—160° lagert sich der Ester mit merklicher Geschwindigkeit in die isomere aromatische Verbindung um. Die freie Säure bleibt bei stundenlangem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade unverändert, zersetzt sich nicht beim Schmelzen und läßt sich aus Benzin vom Siedep. 110—120° umkrystallisieren. Ein Präparat, das 2 Jahre aufbewahrt worden ist, hat sein Aussehen gar nicht und seinen Schmelzpunkt kaum verändert. Als eine Probe in Benzin 4 Stunden gekocht wurde, war sie nur zum geringen Teil umgelagert worden, dagegen vollständig, als auf 150° erhitzt wurde. Erst bei noch höherer Temperatur zeigt die Säure die charakteristische Umlagerung unter Aufsieden.

Die dabei entstehende Säure, die α -[*as. m-Xylyl*]- β,β -dichlorpropionsäure (VII) ist eine gut krystallisierte Verbindung vom Schmelzp. 132—133,5°; ihr Ester, der durch Erhitzen des hydroaromatischen Esters und darauf folgende Vakuumdestillation gewonnen werden kann, ein farbloses Öl, das unter 17 mm Druck bei 170—175° siedet.

Entsprechend ihrer Konstitution wird die aromatische Säure von Alkalien leicht angegriffen. Durch *Natronlauge* wird sie in die 2,4-Dimethyl- β -chloratropasäure (VIII), die bei 111° schmilzt, verwandelt, durch *Soda* in das 2,4-Dimethyl- β -chlorstyrol (IX).

Die Konstitution des Styrolderivates wurde durch Oxydation zum *as. m-Xylylaldehyd* bewiesen, der durch sein Semicarbazon vom Schmelzp. 226° und durch die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat des Semicarbazons identifiziert wurde.

Damit ist auch die Struktur sowohl der gesättigten, wie der ungesättigten aromatischen Säure bewiesen.

Nach diesen Versuchen wird man annehmen dürfen, daß sich jene gechlorten Ketone allgemein mit passenden Bromfettsäureestern kondensieren und weiter in Semibenzolcarbonsäuren überführen lassen. Daß die dabei zunächst entstehenden Oxycarbonsäureester in ungleichem

Maße zur Wasserabspaltung neigen, ist nicht auffallend, da ähnliche Unterschiede auch bei anderen hydroaromatischen Oxyverbindungen beobachtet worden sind.

Interessanter sind die großen Gegensätze in der Beständigkeit der einzelnen Carbonsäuren der Semibenzole, denn eine Haltbarkeit, wie die der zuletzt besprochenen Säure, war bisher bei Semibenzolderivaten nicht bekannt. Es erinnert dies an die Tatsache, daß bei der Abspaltung von Wasser aus Oxy Säuren von der Form E nach den bisherigen Beobachtungen¹⁾ nicht die rein endocyclisch-ungesättigten Substanzen F entstehen, sondern die sehr beständigen Körper G mit einer semi-cyclischen Doppelbindung.

Es besteht somit eine deutliche Neigung zur Bildung solcher Säuren mit einem endo-semicyclischen System von Doppelbindungen, die so groß ist, daß sie unter Umständen sogar dem so ausgeprägten Bestreben hydroaromatischer Substanzen zur Umlagerung in Benzolderivate bis zu einem gewissen Grade das Gleichgewicht halten kann.

Zum Schluß noch ein Wort über die *Spektrochemie* dieser Verbindungen! Da die direkt gewonnenen Präparate der Semibenzolcarbonsäureester nicht genügend rein waren, wurden für die optische Untersuchung besondere Proben aus den Silbersalzen der reinen Säuren dargestellt. Doch auch diese Präparate waren so stark gelb gefärbt, daß an ihnen nur die Refraktion, nicht die Dispersion bestimmt werden konnte.

Im folgenden stellen wir die spezifischen Exaltationen dieser Substanzen mit denen ähnlich gebauter Verbindungen zusammen.

¹⁾ Auwers u. Peters, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3094 (1910).

Nr.	Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$
1		+1,95	+2,10	+92 %
2		+1,60	+1,72	+72 %
3		+1,79	+1,92	+117 %
4		+1,58	+1,68	—
5		+1,67	+1,79	—

Alle diese Substanzen haben eine gehäufte Konjugation, und daher haben sie alle starke Exaltationen von ähnlicher Höhe. Auf Einzelheiten der Zahlen wollen wir hier nicht eingehen, nur machen wir darauf aufmerksam, daß der Einfluß eines Methyls als „störenden“ Substituenten (Nr. 2, 4 und 5) bei diesen Körpern verhältnismäßig schwach ist. Daß der Eintritt eines Methyls in den Ring (Nr. 5) die geringste deprimierende Wirkung ausübt, hängt mit den besonderen Verhältnissen cyclischer Verbindungen zusammen. (Vgl. die voranstehende Mitteilung.)

Experimenteller Teil.

α -[1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-ol-(4)]-propionsäure (I).

Je 19 g des gechlorten Ketons aus p-Kresol (A), 18 g α -Brompropionsäureäthylester und 6,6 g Zinkspäne wurden mit 100 ccm trockenem Benzol gemischt und

unter Rückfluß gekocht. Die einzelnen Ansätze, die auf genau die gleiche Weise hergestellt wurden, und bei denen jede Spur von Feuchtigkeit nach Möglichkeit ausgeschlossen worden war, verhielten sich recht verschieden. Bald begann die Reaktion von selbst unter lebhaftem Aufsieden und ging bis zum Schluß gleichförmig weiter; bald mußte zu ihrer Fortführung andauernd erhitzt werden; bald setzte sie erst nach stundenlangem Kochen ein und verlief träge; ja in zwei Fällen konnte überhaupt keine Umsetzung erzielt werden. Alle Hilfsmittel, wie erneutes Anätzen oder Amalgamieren des Zinks, Zusatz von etwas Jod, sorgfältiges Rektifizieren der Ausgangsmaterialien nützten nichts. Endlich wurde der Grund des Mißerfolgs in der Beschaffenheit des angewandten Benzols erkannt, denn als reines, thiophenfreies Benzol verwendet wurde, verlief die Reaktion sofort normal. Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen scheinen also, ähnlich wie bei katalytischen Hydrierungen, auch hier als Kontaktgifte wirken zu können. Doch muß bemerkt werden, daß in vielen Fällen auch mit gewöhnlichem, trockenem Teerbenzol glatte Umsetzung stattfand. Sobald alles Zink aufgebraucht war, unterbrach man das Erhitzen sofort, denn bei weiterem Kochen kam es vor, daß der Oxycarbonsäureester Wasser abspaltete, und darauf explosionsartig die Umlagerung in den Ester der aromatischen Säure erfolgte. Nach vollendeter Umsetzung wurde die Zinkdoppelverbindung durch Schütteln der benzolischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; darauf hob man die benzolische Schicht ab, goß sie durch ein trockenes Filter und trocknete sie über geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Absaugen des Benzols im Vakuum bei 50–70° blieb der *Ester der Oxysäure* als dickes, dunkles Öl in einer Ausbeute von 20–25 g zurück.

Zur *Verseifung* gab man zu dem Ester eine konzentrierte alkoholische Lösung der vierfach molekularen Menge Ätzkali und ließ das Gemisch 2 Tage bei Zimmer-

temperatur stehen. Die Hauptmenge des Alkohols wurde darauf unter Erwärmen auf 40—50° abgesaugt und der Rückstand in Wasser gegossen; hierbei schied sich etwas unverbrauchtes Keton ab, das mit Äther entfernt wurde. Nun säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung vorsichtig an, nahm die ölig abgeschiedene Oxysäure in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und saugte schließlich den Äther im Vakuum ab. Die Säure hinterblieb als eine mit etwas Öl durchtränkte Krystallmasse und wurde erst mit Benzol verrieben und dann aus diesem Mittel, in dem sie auch in der Hitze nur mäßig löslich ist, umkrystallisiert.

Die *Oxysäure* bildet derbe, weiße Krystalle und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 123°. Beim Aufbewahren verschmiert die Säure rasch.

0,1881 g gaben nach Carius 0,2018 g AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3Cl_2$	Gef.
Cl	26,8	26,5

1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-(2,5)-äthen-
[α -carbonsäure]-(4) (II).

Den *Ester* dieser Säure erhält man, wenn man den rohen Ester der Oxysäure mit der 5fachen Menge hochprozentiger Ameisensäure schüttelt. Zuerst ist das Gemisch eine klare Lösung; bald aber scheidet sich der schwerer lösliche dreifach ungesättigte Ester als Öl ab. Man schüttelt noch kurze Zeit weiter, gießt dann in Wasser, nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknet und saugt den Äther vorsichtig ab. Das zurückbleibende dunkle Öl wird durch 24stündiges Stehenlassen mit der doppelt molekularen Menge Ätzkali in konzentrierter alkoholischer Lösung verseift. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine geringe Menge unveränderten Ketons aus, das man in Äther aufnimmt; aus der abgetrennten alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die *freie Säure* als Öl aus, das man in ätherischer Lösung über Chlorcalcium trocknet. Nach dem Absaugen des

Äthers im Vakuum bleibt die Substanz als mehr oder weniger dunkel gefärbtes Öl zurück, das meist von selbst, sonst beim Verreiben mit Petroläther erstarrt. Da die Säure ziemlich unbeständig ist, vermeidet man zweckmäßig beim Umkrystallisieren längeres und höheres Erhitzen; empfehlenswert ist, das Rohprodukt auf Ton abzapressen und dann zweimal aus verdünntem, 60—70° warmem Methylalkohol umzukrystallisieren.

Die Ausbeuten an reiner Säure waren sehr wechselnd, denn bei völlig gleicher Arbeitsweise wurden aus 19 g Keton in einen Fall 9 g Säure, im anderen nur 3,5 g erhalten.

Die *Säure* stellt ein meist etwas gelblich gefärbtes Krystallpulver dar, das bei 101—103° schmilzt und sich dabei in die isomere aromatische Verbindung umlagert. In Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, in Petroläther und kaltem Benzol schwer.

0,2576 g verbrauchten 20,75 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	28,7	28,6

Das *Silbersalz* der Säure scheidet sich als weißer, pulveriger Niederschlag ab, wenn man zu einer Lösung der Säure in der berechneten Menge Ammoniak Silbernitrat setzt. Schmierige Nebenprodukte werden durch gründliches Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther entfernt.

Zur Umwandlung in den reinen *Äthylester* wurde das Salz $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde in absolut ätherischer Aufschlammung mit Jodäthyl geschüttelt. Das Filtrat vom Jodsilber wusch man mit Natriumthiosulfat, Soda und Wasser, trocknete die Lösung über Chlorcalcium und saugte im Vakuum bei 30—40° so lange Luft durch, bis der Rückstand nicht mehr an Gewicht verlor.

Das Präparat stellte ein dickes, gelbes Öl dar, mit dem die folgenden Bestimmungen ausgeführt wurden.

0,2626 g verbrauchten 19,0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	25,8	25,6

$d_4^{17,6} = 1,2033$. — $d_4^{20} = 1,201$. — $n_a = 1,56017$, $n_D = 1,56682$
bei $17,6^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5657$.

	M_a	M_D
Ber. für $C_{13}H_{18}O \cdot O''Cl_2 \cdot \frac{1}{3}$ (275,04)	69,60	70,02
Gef.	73,93	74,65
EM	+4,33	+4,63
EΣ	+1,58	+1,68

α -[*p*-Tolyl]- β, β -dichlorisobuttersäure (III).

Erhitzt man die eben beschriebene Säure im Reagenzglas bis zum Schmelzen, so siedet sie auf und lagert sich in das aromatische Isomere um, jedoch wird dabei zum großen Teil Kohlendioxyd abgespaltet. Milder verläuft die Umlagerung, wenn man die Säure längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt oder sie, was am meisten zu empfehlen ist, mit Benzin vom Siedep. $110-120^\circ$ im Rohr $\frac{1}{2}$ Stunde auf $140-150^\circ$ erhitzt. Jedoch verläuft in keinem Fall die Umwandlung glatt, vielmehr erhält man in der Regel dicke, harzige Massen, die erst beim Verreiben mit Petroläther ein festes Pulver absondern. Man streicht auf Ton und zieht aus dem Produkt die Säure durch kochendes Benzin aus.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Mitteln leicht löslich und kann aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Sie bildet hübsche, farblose, sternförmig verwachsene Nadelchen, die bei $135-136^\circ$ schmelzen.

0,0941 g verbrauchten 7,6 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Cl_2$	Gef.
Cl 28,7	28,6

Über das Verhalten gegen Alkali ist bereits im allgemeinen Teil berichtet worden.

1,3-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-(2,5)-
methencarbonsäure-(4) (VI).

Der Ester dieser Säure bildete sich direkt bei der Kondensation von hydroaromatischem gechlortem Keton aus *as.* m-Xylenol, Zink und Bromessigester. Angewandt

wurden regelmäßig 20,4 g Keton, 16 g Bromessigsäure-äthylester, 6,6 g Zinkspäne und 100 ccm trocknes Benzol. Die Umsetzung verlief bei dauerndem Erwärmen regelmäßig und pflögte nach 3 Stunden vollendet zu sein. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah in der bereits beschriebenen Weise; die Ausbeute an Rohprodukt betrug gleichfalls 20—25 g.

Um etwa noch vorhandenen Oxycarbonsäureester zu zerstören, schüttelte man das dunkle Öl $\frac{1}{2}$ Stunde mit Ameisensäure; dann wurde der Ester durch alkoholische Lauge verseift. Auch in diesem Fall schied sich die rohe Säure zunächst als Öl ab, wurde aber nach Entfernung des Äthers sofort fest. Man vertrieb den Rückstand mit wenig kaltem Methylalkohol und krystallisierte ihn dann aus demselben Mittel um. Die Ausbeuten waren verhältnismäßig gut; beispielsweise wurden aus 20,4 g Keton 7,5 g reine Säure gewonnen.

Aus Methylalkohol scheidet sich die Verbindung als weißes Krystallpulver ab, aus Benzin (Siedep. 110—120°), das sich auch als Krystallisationsmittel eignet, in blättrigen, zu Warzen verwachsenen Kryställchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 125—126°.

0,0534 g verbrauchten 4,32 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	28,7	28,7

Eine Probe des reinen Äthylesters der Säure wurde gleichfalls aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt. 4 g Salz waren in diesem Fall erst nach 10stündigem Schütteln und Stehen über Nacht völlig umgesetzt.

Auch dieser Ester wurde als dickes, gelbes Öl erhalten.

0,1964 g verbrauchten 14,3 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	25,8	25,8

$d_4^{17,6} = 1,2026$. — $d_4^{20} = 1,200$. — $n_D^{17,6} = 1,56219$, $n_D^{20} = 1,56898$
bei 17,6°. — $n_D^{20} = 1,5679$ bei 20°.

	M_a	M_D
Ber. für $C_{13}H_{18}O \cdot O''Cl_2 \cdot \frac{1}{3}$ (275,04)	69,60	70,02
Gef.	74,19	74,93
EM	+4,59	+4,91
EΣ	+1,67	+1,79

α-[*as. m-Xylyl*]-*β,β*-dichlorpropionsäure (VII).

Die Umlagerung des Semibenzolderivates in diese Säure verlief am besten, wenn man sie in Benzin (Siedepunkt 110—120°) $\frac{1}{2}$ Stunde im Rohr auf 150—160° erhitzte. Kochen in Xylol lieferte keine guten Ergebnisse.

Beim Verdunsten der Benzinlösung schied sich die Säure in großen, derben, flachen Prismen aus, die etwas bräunlich gefärbt waren und diese Färbung auch bei längerem Kochen mit Tierkohle behielten. Der Körper ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Aceton, mäßig in Petroläther. Aus diesem Mittel wurde er in schwach gelblich gefärbten Krystallen gewonnen. Er schmilzt bei 132—133,5°.

0,1142 g verbrauchten 9,2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2Cl_2$	Gef.
Cl	28,7	28,6

Kochende Sodalösung verwandelte die Säure in das 2,4-Dimethyl-*β*-chlorstyrol (IX). Das Produkt siedete unter 14 mm Druck in der Hauptsache bei 115—120°, was zu der Literaturangabe¹⁾ Sp.₁₄ = 117—120° stimmt. Das Styrol wurde in wässrigem Aceton mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydiert; Wasserdampf trieb aus dem Reaktionsprodukt ein Gemisch eines Öles und eines festen Körpers über. Das Öl wurde an seinem bei 226° schmelzenden Semicarbazon mit Hilfe eines Vergleichspräparates leicht als der bekannte 2,4-Dimethylbenzaldehyd erkannt. Der farblose, feste Körper schmolz bei 86—87°, war keine Säure und erwies sich als chlorhaltig; wegen der geringen Menge konnte seine Natur nicht festgestellt werden.

¹⁾ Auwers u. Köckritz, diese *Annalen* 352, 293 (1907).

Der Äthylester der Xylyldichlorpropionsäure wird am besten durch Umlagerung aus dem isomeren hydroaromatischen Ester gewonnen und durch darauf folgende Destillation im Vakuum gereinigt. Die Umlagerung findet zwischen 150° und 160° lebhaft statt und ist bei 170° vollendet. Bei der Rektifikation erhielt man erst einen Vorlauf, der neben etwas Ausgangsketon vermutlich auch Dimethyl- β -chloratropasäureester enthielt, der durch Abspaltung von Chlorwasserstoff bei der Umlagerung entstanden war. Dann folgte das normale Umlagerungsprodukt, das in der Hauptsache bei 170 – 175° unter 16 mm Druck überging.

0,1548 g verbrauchten 11,4 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	25,8	26,1

2,4-Dimethyl- β -chloratropasäure (VIII).

Diese Säure wurde durch kurzes Kochen des zweifach gechlorten gesättigten Esters mit überschüssiger alkoholischer Lauge gewonnen. Man dunstete den Alkohol ab, verdünnte mit Wasser, säuerte mit Schwefelsäure an und trocknete die ölig abgeschiedene Säure in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein Öl zurück, das nach einiger Zeit erstarrte. Man preßte das Produkt auf Ton ab, befreite es durch Verreiben mit ganz niedrig siedendem Petroläther nach Möglichkeit von anhaftenden Schmierem und krystallisierte es schließlich mehrfach aus diesem Mittel um.

Die Säure scheidet sich in farblosen, derben, verwachsenen Tafeln aus, ist in allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich und schmilzt bei 111° .

0,0982 g verbrauchten 4,7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₁ O ₂ Cl	Gef.
Cl	16,8	17,0