

**Phenylglutaconsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp. 154°, aus Phenylpropion- säureester und Natriummalonsäureester (B. 27, R. 163).

**Benzalglutarsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (A. 282, 338).

**Benzylglutaconsäureester**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp. 145° (A. 222, 261).

Aethylester, Sdep. 203° (10 mm), giebt mit wässrigem Ammoniak bei 100°: *Dihydroxybenzylpyridin*, Schmp. 184° (B. 26, R. 318). (Vgl. Constitution des Pyridins).

12) Phenylenoxyolefindicarbonsäuren. In demselben Ver- hältniss, wie Methylenphtalid und Isocumarin, stehen Phtallylessigsäure und Cumarincarbonsäure zueinander. Phtallylessigsäure und ihre Homologen wurden durch Anwendung der Perkin'schen Reaction (S. 269) auf Phtal- säureanhydrid erhalten:

**Phtallylessigsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{COO} \end{array}\right.$  schmilzt über 260° unter Zersetzung, sie zerfällt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in  $\text{CO}_2$  und Methylenphtalid (S. 282). Mit Alkali im Ueberschuss giebt sie Ben- zoylessig-o-carbonsäure (S. 260), mit Wasser erhitzt  $\text{CO}_2$  und o-Acetyl- benzoëssäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht sie in Phtalimid- essigsäure über, ähnlich reagiren Alkylamine. Durch Natriummethylat wird die Phtallylessigsäure in das Na-Salz der isomeren Diketohydrinden- carbonsäure (s. d.) umgelagert (B. 26, 953).

**Isocumarincarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{[1]CH}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{[2]CO}-\text{O} \end{array}\right.$ , Schmp. 237°, entsteht aus o-Carbohenylglycerinsäurelacton (S. 260) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°. Siehe auch Isocumarin. Mit Ammoniak geht sie leicht in Isocarbo- styrlcarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{[1]CH}=\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{[2]CO}-\text{NH} \end{array}\right.$ , Schmp. 320°, über; siehe auch Isocarbo- styryl (B. 25, 1138).

13) Phenylenoxyolefintricarbonsäuren. **Phtalylmalonsäureester**  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{[1]C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{[2]COO} \end{array}\right.$ , Schmp. 74°, entsteht neben Phtalylmalonsäureester (S. 260) aus Phtalylchlorid und Natriummalonsäureester (A. 242, 46).

**Phtalyleyanessigester**  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{[1]C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{[2]COO} \end{array}\right.$  Schmp. 175°, entsteht aus Phtalyl- chlorid und Natriumcyanessigester (B. 26, R. 370).

## B. Einkernige hydroaromatische Substanzen, Hydrobenzolderivate.

In der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen wurde darauf hingewiesen, dass die Behandlung der hydroaromatischen Substanzen die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraussetzt (S. 2). In der That waren bei den aromatischen Verbindungen zahlreiche Reactionen, besonders Additionen, zu erwähnen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen. Manche Körper, die bei den aromatischen Verbindungen abgehandelt wurden, es sei nur an

die Chinone (S. 155) erinnert, ist man sogar geneigt, als Abkömmlinge hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufassen. Auch haben wir bei den Fettkörpern Reactionen kennen gelernt, die uns jetzt wieder begegnen werden, bei denen einkernige hydroaromatische Substanzen entstehen. An die wichtigsten Klassen der hydroaromatischen Verbindungen reihen wir die Terpene und Campher (S. 11).

### 1. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Grundkohlenwasserstoff der hydroaromatischen Substanzen ist das Hexahydrobenzol, zu dem sich Tetra- und Dihydrobenzol ähnlich verhalten, wie ein Olefin und ein Diolefin zu dem Paraffin von derselben Anzahl Kohlenstoffatomen. Bei dieser Betrachtung ist die Möglichkeit, dass in den Tetra- und Dihydrobenzolen, sowie ihren Abkömmlingen sog. Parabindungen und Metabindungen, d. h. Bindungen zwischen in p- oder in m-Stellung zueinander befindlichen Ringkohlenstoffatomen vorkommen können, nicht berücksichtigt worden. Derartige Bindungen, besonders Parabindungen, war man geneigt in manchen Terpenen anzunehmen, die mit den synthetisch gewonnenen dihydroaromatischen Kohlenwasserstoffen die grösste Aehnlichkeit zeigen.

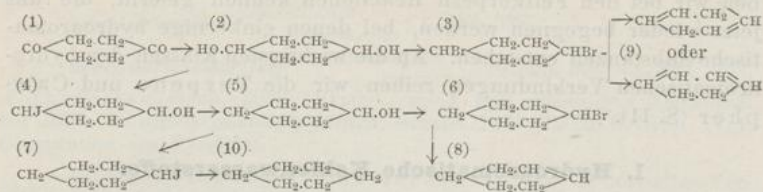
Im chemischen Verhalten gleichen die Hexahydrobenzole, die mit Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer sind, den Paraffinen, sie gehören zu den Cycloparaffinen (vgl. I, 83; II, 1), die Tetrahydrobenzole gehören zu den Cycloolefinen, die Dihydrobenzole zu den Cyclodiolefinen, während das Benzol selbst, wenn man die von Aug. Kekulé für dasselbe angenommene Formel bevorzugt, das denkbar einfachste Cyclotriolefin ist (vgl. S. 2).

Die Reduction des Benzols zu Hexahydrobenzol wurde zuerst 1867 von Berthelot ausgeführt. Rein erhielt Baeyer 1894 das Hexahydrobenzol im Verlaufe einer Untersuchung, bei der er die einfachsten Vertreter der hydroaromatischen Substanzen, das Hexahydrobenzol, das Tetrahydrobenzol und das Dihydrobenzol, aus dem p-Diketohexamethylen, dem Spaltungsproduct des Succinylbernsteinsäureesters (I, 435) bereiten lehrte. Vor der Einzelbeschreibung der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe möge diese wichtige Versuchsreihe an der Hand einer schematischen Darstellung kurz besprochen werden. Die eingeklammerten Zahlen neben den Namen beziehen sich auf die Formeln des Schemas.

Durch Reduction geht p-Diketohexamethylen (1) in Chinin (2) über, aus dem mit Bromwasserstoff: p-Dibromhexamethylen (3), mit Jodwasserstoff neben p-Dijodhexamethylen das Monojodhydrin (4) des Chinins entsteht, letzteres giebt bei der Reduction: Oxyhexamethylen (5). Brom- und Jodwasserstoff wandeln das Oxyhexamethylen (5) in Brom- und Jodhexamethylen (6,7) um. Erhitzt man p-Dibromhexamethylen und Monobromhexamethylen mit Chinolin, so erhält man aus ersterem Tetrahydro-



benzol (8), aus letzterem Dihydrobenzol (9), während Monojodhexamethylen mit Zinkstaub und Eisessig zu Hexahydrobenzol (10) reducirt wird:



Die von Stohmann bestimmten Verbrennungswärmen (V.) und die Siedepunkte des Benzols, der drei Hydrobenzole und des Hexan zeigen folgende Werthe und Unterschiede (U.):

		annähernd			
$\text{C}_6\text{H}_6$ (V.) = 779,8	}	(U.) = 68,2 Cal.	Sdep. 80,4 <sup>0</sup>	}	(U.) = +5 <sup>0</sup>
$\text{C}_6\text{H}_8$ " = 848,0					
$\text{C}_6\text{H}_{10}$ " = 892,0	}	" = 41,2 "	" 82-64 <sup>0</sup>	}	" = -3,0 <sup>0</sup>
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ " = 933,2					
$\text{C}_8\text{H}_{14}$ " = 991,2					

„Die aus diesen Zahlen berechneten Differenzen müssten gleich sein, wenn die Uebergänge gleicher Natur wären.“ Die Grösse der Unterschiede der Differenzen drückt daher auch die Grösse der Verschiedenheit der mit der Reduction verbundenen Vorgänge aus (A. 278, 115). Ueber die Verwerthung der Molekularrefraction zur Erkenntniss der Strukturunterschiede dieser Kohlenwasserstoffe vgl. Brühl, B. 27, 1065.

### 1a. Hexahydrobenzole, Naphtene [Cyclohexane].

Hexahydroaromatische Kohlenwasserstoffe bilden den Hauptbestandtheil des kaukasischen Petroleums (I. 82) (Beilstein und Kurbatow, B. 13, 1818), sie sind daher von Markownikow als Naphtene bezeichnet worden. Auch in den durch Destillation von Colophonium bereiteten *Harzölen* sind Hexahydrobenzole aufgefunden worden. Künstlich entstehen sie durch Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur. Der Aufspaltung durch Wasserstoff setzt das Hexahydrobenzol einen grossen Widerstand entgegen (A. 278, 88). Leichter erhält man sie durch Reduction ihrer Halogensubstitutionsproducte.

Die Hexahydrobenzole unterscheiden sich von den mit ihnen isomeren Olefinen durch ihr höheres specifisches Gewicht und die Unfähigkeit Brom zu addiren. Wie die Paraffine werden sie durch Chlor zunächst in Monochlorsubstitutionsproducte verwandelt, aus denen man Ester von einsäurigen Alkoholen, Amine und Tetrahydrobenzole nach bekannten Methoden bereiten kann. Die Hexahydrobenzole geben durch Einwirkung



von Brom und Aluminiumbromid, sowie schwierig durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure Substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe. Mit verdünnter Salpetersäure sind jedoch auch Nitrosubstitutionsproducte der Hydrobenzole erhalten worden (B. 25, R. 107; 28, 577).

Hexahydrobenzol . . .	Sdep. 79°; spec. Gew. 0,7473 (0°).
Hexahydrotoluol . . .	100°; " " 0,7778 (0°).
Hexahydro-m-xylol . . .	118°; " " 0,7814 (0°).
Hexahydro-cumol . . .	148°; " " 0,787 (20°).
Hexahydromesitylen . . .	137°; " " —
1,3,4-Hexahydroseudocumol . . .	135°; " " 0,7812 (12°).
Hexahydrocymol s. Terpene S. 304.	

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind Hexahydrobenzol (B. 28, 1234), Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylol und Hexahydroseudocumol im Naphta des kaukasischen Petroleums, Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylol, Hexahydrocumol, Hexahydrocymol im Harzöl gefunden worden.

**Hexahydrobenzol, Naphten, Hexamethylen, Ringhexen** [*Cyclohexan*]  $\text{CH}_2-\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}-\text{CH}_2$  entsteht auch durch Reduction von Jodhexamethylen (S. 288) und durch Einwirkung von Natrium auf synthetisches Hexamethylenbromid. Es ist eine petroleumartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit (A. 278, 110; B. 27, 216).

**Hexahydrotoluol, Heptanaphten** [*Methylcyclohexan*] ist auch aus Suberonylalkohol (S. 10) mit JH bei 140° (B. 25, R. 858) und aus Perseit (I, 520) erhalten worden. Er liefert mit Brom und Aluminiumbromid Pentabromtoluol, Schmp. 282°.

**Hexahydro-m-xylol, Oktonaphten** [*1,3-Dimethylcyclohexan*] entsteht auch aus Camphersäure, aus Heptanaphtencarbonsäure mit JH (A. 225, 110; B. 24, 2718; 25, 920) und aus Hexahydro-2,6-dimethylphenol (S. 291).

**Hexahydro-p-xylol**, aus Bromcampher mit  $\text{ZnCl}_2$  bei 160° (B. 13, 1407). [*1,3-Diaethylhexahydrobenzol*, Sdep. 170°, spec. Gew. 0,7957 (22°/4°),  $n_D = 1,4388$  (20°), ist isomer mit Hexahydrocymol, entsteht aus Hexahydro-2,6-diaethylphenol (S. 291).

**Halogensubstitutionsproducte der Hexahydrobenzole.** Bildungsweisen: 1) Durch Substitution von Chlor aus Hexahydrobenzolen. 2) Durch Addition von Halogen und Halogenwasserstoff an Di- und Tetrahydrobenzole. 3) Durch Addition von Halogen an Benzole und Halogenbenzole (S. 41). 4) Aus Oxyhexahydrobenzolen durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen.

Durch die Bildungsweise 3) ist man mit eigenthümlichen Isomererscheinungen bekannt geworden. Man fand zwei isomere Benzolhexachloride und zwei isomere Chlorbenzolhexachloride. Die Ursache dieser Isomerie ist man geneigt in der verschiedenen Stellung der angelagerten Halogenatome zu der Kohlenstoffringebene zu sehen, ähnlich wie bei den isomeren Trithioaldehyden (I, 200) und den isomeren Tri-, Tetra- und Pentamethylendicarbonsäuren (S. 6, 7, 9). Im Anschluss an die Hexahydrobenzole werden nur die nach Bildungsweise 3) dargestellten Additionsproducte abgehandelt, die durch Abspaltung von Halogenwasserstoff schliesslich in Halogensubstitutionsproducte des Benzols übergehen.

$\alpha$ - oder *trans*-Benzolhexachlorid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , Schmp. 157°, Sdep. 218° (345 mm) unter Zerfall in 3HCl und *as*-Trichlorbenzol (S. 43).  $\beta$ - oder *cis*-



**Benzolhexachlorid** schmilzt und sublimirt gegen 310°. Das  $\alpha$ -Benzolhexachlorid wurde aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht erhalten (1825 Faraday, 1835 Mitscherlich, Pogg. A. **35**, 370).  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzolhexachlorid entstehen beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (1884 Meunier, B. **18**, R. 149; **19**, R. 348) oder noch besser in ein Gemisch von Benzol und lpetiger Natronlauge. Man trennt die  $\alpha$ -Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf von der wenig flüchtigen  $\beta$ -Verbindung (B. **24**, R. 632) oder durch Chloroform von der viel schwerer löslichen  $\beta$ -Verbindung. Von den beiden Modificationen ist die  $\beta$ -Verbindung die widerstandsfähigere, sie verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali weit schwieriger in *as*-Trichlorbenzol als die  $\alpha$ -Verbindung, gegen alkoholisches Cyankalium ist sie unempfindlich, während beim Kochen mit diesem Reagens die  $\alpha$ -Verbindung in *as*-Trichlorbenzol übergeht. In alkoholischer Lösung geht die  $\alpha$ -Verbindung mit Zink in Benzol über (Z. f. Ch. 1871 N. F. **7**, 284, 293).

$\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorbenzolhexachlorid  $C_6H_5Cl_7$  schmelzen bei 146° und 260°, liefern mit alkoholischem Kali 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (A. **141**, 101; B. **25**, 373). 1,2,4-Trichlorbenzolhexachlorid  $C_6H_3Cl_5$ , Schmp. 95°.

**Benzolhexabromid**  $C_6H_6Br_6$ , Schmp. 212°, entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Brom auf siedendes Benzol. Bei der BrH-Abspaltung giebt es 1,2,4-Tribrombenzol (Pogg. A. **35**, 374). Es ist isomorph mit  $\alpha$ -Benzolhexachlorid (B. **18**, R. 553).

### 1b. Tetrahydrobenzole, Naphthylene [*Cyclohexene*].

Tetrahydrotoluol ist neben Hexahydrotoluolen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen in der Harzessenz aufgefunden worden. Aus den Hexahydrobenzolen können Tetrahydrobenzole durch Einführung von Cl und Abspaltung von ClH erhalten werden. Zu den Tetrahydrobenzolen gehören aus Terpenen und ihren Abkömmlingen erhaltene Kohlenwasserstoffe, wie *Carromenthen* und *Menthen* (S. 311).

**Tetrahydrobenzol**  $CH_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}$ , Sdep. 82–84° (s. S. 288) wird aus Monobromhexamethylen (S. 291) durch Destillation mit Chinolin erhalten. Es ist eine farblose, petroleumähnlich, weniger lauchartig als das Dihydrobenzol riechende Flüssigkeit, die durch concentrirte Schwefelsäure gelb gefärbt wird. Dibromid flüssig. Nitroschlorid schmilzt bei 152°, Nitrosat  $NO.C_6H_{10}.O.NO_2$  bei 150° unter Zers. (A. **278**, 107).

### 1c. Dihydrobenzole [*Cyclohexadiene*].

Zu den Dihydrobenzolen gehören wahrscheinlich einige der in der Natur vorkommenden Terpene, denen die künstlich dargestellten Vertreter der Dihydrobenzole im Verhalten sehr ähnlich sind. Von der Gewinnung des einfachsten hierher gehörigen Kohlenwasserstoffs, des Dihydrobenzols, aus Succinylbernsteinsäureester war bereits oben (S. 288) die Rede. Auf demselben Weg wurden aus Dialkylsuccinylbernsteinsäureestern Di-p-alkyldihydrobenzole bereitet.

**Dihydrobenzol** [*Cyclohexadien*]  $CH \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{CH} \end{array} \text{CH}$  oder  $CH \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}$  Sdep. 84–86°, entsteht aus p-Dibromhexamethylen durch Erhitzen mit Chinolin (S. 287). Es ist eine benzolähnlich, lauchartig riechende Flüssig-



keit, die wie die eigentlichen Terpene an der Luft verharzt,  $MnO_4K$ -Lösung sofort entfärbt und sich wie Sylvestren (S. 309) mit conc. Schwefelsäure blau färbt. Dihydrobenzoltetrabromid, Schmp. 184—185° (B. 25, 1840).

Dihydrotoluol  $C_7H_{10}$ , Sdep. 105—108°, aus Toluol mit  $PH_4J$  (A. 155, 271). Dihydro-o-xytol, Cantharen  $C_8H_6[1,2](CH_3)_2$ , Sdep. 134—135°, entsteht aus Cantharsäure  $C_{10}H_{12}O_4$ , einem Umwandlungsproduct des *Cantharidin*s, durch Destillation mit Aetzkalk. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht es in o-Toluylsäure und o-Phitalsäure über (B. 25, 2453). Es riecht terpenartig und verharzt an der Luft (1878 Piccard).

m-Dihydroisoxylol  $CH_3.C \begin{matrix} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH=C(CH_3) \end{matrix} > CH_2$ , Sdep. 132—134°, spec. Gew. 0,8275 (20°), entsteht mit  $ZnCl_2$  aus Methylheptonen (S. 307, 314). Durch Salpetersäure wird es in Mononitro-m-xytol umgewandelt (A. 258, 326).

Wie das Dihydrobenzol aus dem p-Dibromhexamethylen, so wurden aus den entsprechend gewonnenen Dibromiden die folgenden Dialkyldihydrobenzole bereitet (B. 26, 232), bei denen dieselbe Unsicherheit in Betreff der Constitution besteht, wie bei dem Dihydrobenzol. Das synthetische Dihydro-cymol ist mit den Terpenen isomer und ist dem Terpinen sehr ähnlich:

Dihydro-p-xytol, Sdep. 133—134°. Dihydro-p-diaethylbenzol, Sdep. 180° bis 185°. Dihydro-p-methylisopropylbenzol, *Dihydro-p-cymol*, Sdep. 174°.

Aus Monalkylsuccinylbernsteinsäureestern wurden auf demselben Weg (S. 287) Monalkyldihydrobenzole erhalten.

## 2. Ringalkohole der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zu den Ringalkoholen gehören einige früher zu den Zuckerarten gerechnete Verbindungen, der Quercit und der Inosit, sowie die bei den Terpenen beschriebenen Ringalkohole der Terpan- oder Menthangruppe (S. 307); andere wurden durch Reduction der entsprechenden aromatischen oder hydroaromatischen Verbindungen gewonnen.

**Hexahydrophenol**, [*Cyclohexanol*]  $C_6H_{11}(OH)$ , Schmp. +15°, Sdep. 158° (720 mm), entsteht aus p-Jodhexahydrophenol, dem Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Chinit, durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig. Es riecht wie Fuselöl und ist leichter in Wasser löslich als die aliphatischen Alkohole mit 6 C-Atomen (B. 26, 229). Acetylverbindung Schmp. 104°. Mit  $BrH$  giebt es das Bromcyclohexan, Sdep. 162° (720 mm), vgl. Tetrahydrobenzol. Hexahydro-2,6-dimethylphenol, Sdep. 174°, und Hexahydro-2,6-diaethylphenol, Schmp. 77°, Sdep. 210°, entstehen aus den entsprechenden Ketonen (S. 293).

**Chinit**, [*Cyclohexan-1,4-diol*]  $HOCH \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CHOH$ , Schmp. 144°, bildet sich aus p-Diketohexamethylen (S. 293), wie 1892 A. v. Baeyer zeigte, bei der Behandlung mit Natriumamalgam unter Durchleiten von  $CO_2$ . Es schmeckt erst süß, dann bitter, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird durch Chromsäure zu Chinon oxydirt (B. 25, 1038). Der Chinit dient als Ausgangskörper zur Gewinnung „aller einfachen hydrirten Derivate des Benzols“ (B. 26, 229); er liefert mit Jodwasserstoff das p-Jodcyclohexanol und p-Dijodcyclohexan, ersteres giebt bei der Reduction das Hexahydrophenol, letzteres das Cyclohexan (S. 288). Das p-Dibromcyclohexan geht leicht in *Dihydrobenzol* (S. 290) über (B. 26, 230). 2,5-Dimethylchinit, aus dem entsprechenden Diketon (B. 25, 2122).



**Phloroglucit**, *s-Trioxycyclohexamethylen*, [*Cyclohexan-1,3,5-triol*]  $\text{HOCH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) \end{array} \right\rangle \text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  schmilzt wasserfrei bei  $184^\circ$ , entsteht aus Phloroglucin durch Reduction mit Natriumamalgam in annähernd neutral gehaltener Lösung (B. 27, 357).

**Quercit**, [*Cyclohexanpentol*]  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) \end{array} \right\rangle \text{CH}(\text{OH})$ , Schmp.  $235^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +24,16^\circ$ , findet sich in den Eichen, deren wässriger Auszug durch Vergähung mit Bierhefe von Glycosen befreit wird. Der Quercit gährt nicht mit Hefe, er geht mit HJ-Säure in Benzol, Hexan, Phenol, Chinon und Hydrochinon über (Prunier); durch Oxydation mit Salpetersäure in Schleimsäure (I, 547) und Trioxylglutarsäure (I, 516) (B. 22, 518).

**Inosit**, *Hexahydrohexaoxybenzol*, [*Cyclohexanhexol*]  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$  ist in einer optisch inactiven und zwei activen Modificationen bekannt.

**i-Inosit**, *Phaseomannit*, *Dambose*  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt wasserfrei bei  $225^\circ$ , findet sich im Herzmuskel und im Harn bei übermässiger Wasserzufuhr, ferner in den unreifen Schnittbohnen, den Früchten von *Phaseolus vulgaris* und den unreifen Samen der Gartenerbse. Beim Erhitzen mit HJ-Säure auf  $170^\circ$  bildet der i-Inosit: Phenol, Dijodphenol und Spuren von Benzol (Maquenne). Durch conc. Salpetersäure wird der i-Inosit in Di- und Tetraoxychinon (S. 159), sowie in Rhodizonsäure (S. 160) verwandelt (B. 20, R. 478; 23, R. 26). **Dambonit**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist der Dimethyläther des i-Inosits und findet sich im Kautschuk von Gabon. **i-Inosithexaacetat**, Schmp.  $211^\circ$ .

**d-Inosit**, Schmp.  $247^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +65^\circ$ , aus Pinit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Pinit**, *Matezit*  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_5(\text{OCH}_3)$ , Schmp.  $186^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +65,51^\circ$ , findet sich im Saft von *Pinus lambertina*, ferner im Kautschuk von der Liane *Mateza roritina* aus Madagaskar.

**l-Inosit**, Schmp.  $238^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -55^\circ$ , aus Quebrachit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Quebrachit**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_5\text{OCH}_3$ , Schmp.  $186^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -80^\circ$ , findet sich in der Quebrachorinde.

**Anhang**: Unter dem Namen **Phenose**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$  (?) ist eine amorphe, an der Luft zerfliessliche Substanz beschrieben worden, die süss schmeckt, Fehling'sche Lösung reducirt und nicht zu gähren vermag. Sie wurde durch Sodaauslösung aus dem Additionsproduct von  $3\text{ClOH}$  an Benzol:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_3$  erhalten (A. 136, 323).

**Ringalkohole des Tetrahydrobenzols**: **Tetrahydrophenol** [ $\Delta_3$ -*Cyclohexenol*]<sup>1)</sup>  $\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CHOH}$ , Sdep.  $163^\circ$ , entsteht durch Destillation von p-Jodecyclohexanol (S. 291) mit Chinolin.

**3. Ringamine der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe** wurden durch Reduction der entsprechenden Oxime mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten, zu ihnen gehören die bei den Terpenen abgehandelten Ringamine der Terpan- und Methangruppe. **Amidohexamethylen**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ , isomer mit Methylpiperidinen, Sdep.  $133^\circ$ , riecht ähnlich wie Coniin; es ist wenig löslich in Wasser. Acetverb. Schmp.  $104^\circ$ . Benzoylverb. Schmp.  $147^\circ$ . Phenylharnstoffabk. Schmp.  $180^\circ$ . Phenylthioharnstoffabk. Schmp.  $147^\circ$ .

<sup>1)</sup>  $\Delta$  bezeichnet eine doppelte Bindung, die zugesetzte Zahl, hier 3, dass dies Kohlenstoffatom 3 an Kohlenstoffatom 4 doppelt gebunden ist.



m-Diamidohexamethylen  $C_6H_{10}[1,3](NH_2)_2$ , Sdep. 193<sup>0</sup>, riecht wie Aethylendiamin, löst sich in Wasser; durch salpetrige Säure zerfällt es in Stickstoff und Dihydrobenzol (A. 278, 39). Diacetverb. Schmp. 256<sup>0</sup>.

p-Diamidohexamethylen  $C_6H_{10}[1,4](NH_2)_2$ , flüssig (B. 27, 1449).

Tetrahydro-m-toluidin  $CH_2 \begin{matrix} \diagup C(CH_3)CH \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH.NH_2$ , Sdep. 152—155<sup>0</sup> (A. 281, 102), Tetrahydro-s-xyllidin  $CH_2 \begin{matrix} \diagup C(CH_3)=CH \\ \diagdown CH(CH_3).CH_2 \end{matrix} > CH.NH_2$ , Sdep. 169<sup>0</sup>, entstehen aus den Oximen der entsprechenden Ketone (s. u.).

#### 4. Ringketone der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

##### a. Ringketone des Hexamethylens oder Hexahydrobenzols.

**Pinelinketon**, [*Cyclohexanon*], *Ketohexamethylen*  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CO$ . Sdep. 155<sup>0</sup>, pfeffermünzartig riechendes Oel, ist 1) durch Oxydation von Hexahydrophenol (S. 291); 2) durch Reduction von Phenol unter Anwendung von Wechselströmen; 3) durch Destillation von n-pimelinsäurem Calcium (I, 445) erhalten worden. Durch Reduction geht es in [*Cyclohexanol*] (S. 291), durch Oxydation mit Salpetersäure in *Adipinsäure* (I, 245) über. Oxim Schmp. 88<sup>0</sup>. Phenylhydrazon, Schmp. 74—77<sup>0</sup>, geht durch Mineralsäuren unter  $NH_3$ -Abspaltung in Tetrahydrocarbazol (s. d.) über (A. 278, 100). 2,6-Dimethyl- und 2,6-Diethylketohexamethylen, Sdep. 173<sup>0</sup> und 206<sup>0</sup>, entstehen aus den entsprechenden  $\alpha_2$ -Dialkylpimelinsäuren (B. 28, 1341).

[**Cyclohexandione**]. Die Theorie lässt drei isomere Diketohexamethylene voraussehen, von denen zwei, das Dihydroresorcin und das Tetrahydrochinon bekannt sind. Das Dihydroresorcin hat ähnlich, wie viele *Oxymethylen*-verbindungen (I, 312), den Charakter einer einbasischen Säure und ist vielleicht als ungesättigtes Ring-m-ketol aufzufassen.

**Dihydroresorcin**, [*1,3-Cyclohexandion*], *m-Diketohexamethylen*  $CH_3 \begin{matrix} \diagup CH_2-CO \\ \diagdown CH_2-CO \end{matrix} > CH_2$  oder  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CO \\ \diagdown CH_2-C(OH) \end{matrix} > CH$  schmilzt unter Zersetzung bei 104—106<sup>0</sup>, es entsteht durch Eintragen von reinem Natriumamalgam in eine siedende, wässrige Resorcinlösung unter Einleiten von  $CO_2$ . Das Dihydroresorcin ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Durch Oxydation geht es in Glutarsäure und  $CO_2$  über. Es reagirt sauer und zersetzt Alkali- und Erdalkalicarbonate, was im Verein mit der Oxydation zu Glutarsäure für die zweite Formel spricht, andererseits liefert es ein Dioxim  $C_6H_8(NO_2)_2 + 2H_2O$ , das wasserfrei bei 154—157<sup>0</sup> schmilzt; vgl. oben m-Diamidohexamethylen und das m-Dioxyhexahydroisoptalsäurenitril (S. 301) (A. 278, 20).

**Tetrahydrochinon**, [*1,4-Cyclohexandion*], *p-Diketohexamethylen*  $CO \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CO$ , Schmp. 78<sup>0</sup> entsteht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung mit conc. Schwefelsäure aus Succinylöbernsteinsäureester. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und liefert ein Dioxim, Schmp. 192<sup>0</sup>; vgl. oben p-Diamidohexamethylen. Durch Reduction geht das p-Diketohexamethylen in *Chinit* (S. 291) über; vgl. auch  $\alpha$ -Dioxyhexahydroterephthalsäure (S. 301).

p-Dimethyl-p-diketohexamethylen, [*2,5-Dimethyl-1,4-cyclohexandion*], Schmp. 93<sup>0</sup>, aus p-Dimethylsuccinylöbernsteinsäureester (B. 25, 2122).

**Ketohexantrione**. Das Phloroglucin liefert Abkömmlinge, die sich von der Formel des 1,3,5-Trioxybenzols und solche, die sich von



der Formel des 1,3,5-Triketo-hexamethylens ableiten. Es wurde im Anschluss an das Pyrogallol und Oxyhydrochinon (S. 153, 154) abgehandelt, ebenso die Hexaalkylabkömmlinge des Phloroglucins.

**Hexaketo-hexamethylen** ist wahrscheinlich das bei den Chinonen beschriebene Trichinoyl  $C_6O_6 + 8H_2O$  (S. 160).

Halogensubstituirte Ringketone des Hexahydrobenzols entstehen durch andauernde Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole, Chinone und Oxychinone. Mehrere der Keto-chloride lassen sich leicht in halogensubstituirte Ketopentenderivate umwandeln, und in hochgechlorte Fettkörper: Ketone, Keton-säuren und Fettsäuren aufspalten (S. 28, 29).

**Heptachlor-resorcin**, [*Heptachlor-1,3-cyclohexandion*]  $ClC_6Cl_2$ , Schmp.  $50^{\circ}$ , Sdep.  $170^{\circ}$  (25 mm), aus Resorcin (S. 148) und Chlor in Chloroform (B. 24, 912). Aufspaltung s. S. 29.

**Chinontetrabromid**, [*2,3,5,6-Tetrabromcyclohexandion*]  $Co_6Br_4$  (S. 157). **Hexachlortriketo-R-hexylen**, [*Hexachlor-1,3,5-cyclohexantrion*]

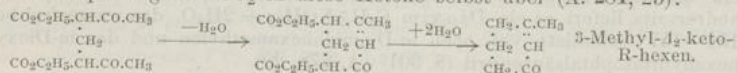
$Cl_2C_6Cl_2$ , Schmp.  $48^{\circ}$ , Sdep.  $268^{\circ}$  (760 mm),  $150^{\circ}$  (19 mm), aus Phloroglucin mit Chlor in Chloroform (B. 22, 1473). Aufspaltung s. S. 29.

**Pentabromdiketoxy-R-hexenhydrat**  $Co_6Br_5$  unter Zersetzung. Es entsteht aus Phloroglucin mit Brom in Wasser, bildet bernsteingelbe Krystalle und ist eine starke Säure.

**Hexabromtriketo-R-hexylen**  $C_6Br_6O_3$ , Schmp.  $147^{\circ}$  (B. 23, 1729).

**Tri- und Tetrachlortetraketo-hexamethylen**  $Cl_2C_6Cl_2$  schmelzen bei  $158^{\circ}$  unter Zersetzung und gegen  $60^{\circ}$ . Sie entstehen aus Chloranil-säure und Chlor. Die entsprechenden Bromverbindungen werden aus Bromanilsäure erhalten (B. 25, 845).

**b. Ringketone von Tetrahydrobenzolen** entstehen synthetisch, indem man den Acetessigester mit Aldehydjodiden, wie Methylenjodid, oder besser mit Aldehyden in Gegenwart kleiner Mengen von Basen, wie Di-äthylamin oder Piperidin zu 1,5-Diketodicarbonsäureestern, wie Methyl-, Aethyliden-, Isobutylidenacetessigester condensirt. Behandelt man diese Ester mit etwas Salzsäure in Aether, so gehen sie zunächst unter Ringschliessung in Dicarbonsäureester von  $\Delta_2$ -Keto-R-hexenen (S. 298) und dann durch Behandlung mit Alkalien oder verdünnten Säuren durch Verseifung, sowie Abspaltung von  $CO_2$  in diese Ketone selbst über (A. 281, 25):



**3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen**, Sdep.  $200-201^{\circ}$ , bildet eine leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Sein Bromadditionsproduct zerfällt von selbst in BrH und m-Kresol. Oxim, Schmp.  $63^{\circ}$ , Sdep.  $130^{\circ}$  (18 mm).

**3,5-Dimethyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen**, Sdep.  $211^{\circ}$ . Sein Dibromid geht leicht in *s-Xylenol* (S. 131) über (A. 281, 121).

**3-Methyl-5-isopropyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen**  $CH_2$   $\left\langle \begin{array}{l} C(CH_3) \\ | \\ CH[CH(CH_3)_2] \end{array} \right\rangle -CH_2$   $\left\langle \begin{array}{l} CH \\ | \\ CH_2 \end{array} \right\rangle co$ , Schmp.  $244^{\circ}$ . Sein Dibromid geht leicht in sym. Carvacrol (S. 132) über (B. 26, 1089; 27, 2347).

Als Tetraketotetrahydrobenzolderivat fassen diejenigen Chemiker, die in den Chinonen Ketone sehen, die Rhodizonsäure (S. 159) auf.

Halogensubstituirte Ringketone von Tetrahydroben-



zolen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Phenole, Aniline, Oxybenzoesäuren u. a. m. Sie lassen sich leicht aufspalten, s. S. 28 und 29.

**Heptachlorketotetrahydrobenzole**  $\text{CCl}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CCl} - \text{CCl} \\ \text{CHCl} - \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$  u.  $\text{CCl} \left\langle \begin{array}{c} \text{CCl} - \text{CCl}_2 \\ \text{CHCl} - \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$ ,  $\alpha$ -Verbindung Schmp. 98°,  $\beta$ -Verbindung Schmp. 80°, entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf m-Chloranilin (B. 27, 547).

**Octochlorketotetrahydrobenzol**  $\text{CCl}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CCl} - \text{CCl} \\ \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$  oder  $\text{CCl} \left\langle \begin{array}{c} \text{CCl} - \text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$ . Schmp. 103°, entsteht aus Pentachlorphenol und Chlor in Eisessig und aus Perchlor-m-oxybenzoesäure. Reducionsmittel führen es in Pentachlorphenol über (B. 27, 550).

**Hexachlor-o-diketo-R-hexen**  $\text{CCl}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CO} \\ \text{CCl} - \text{CCl} \end{array} \right\rangle \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Schmp. 93° unter Zersetzung. Es entsteht aus Brenzcatechin und aus o-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig. Mit  $\text{SnCl}_2$  wird es zu Tetrachlor-o-benzochinon (S. 155) reducirt. Aufspaltung, Umwandlung in ein Cyclopentenderivat s. S. 28. Aus o-Diamidomethylbenzolen wurden homologe o-Diketochloride erhalten (B. 27, 560).

**Pentachlor-m-diketo-R-hexen**  $\text{CCl} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ \text{CH} - \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , Schmp. 92°, Sdep. 160° (25 mm), entsteht aus Resorcin mit Chlor in Chloroform (B. 23, 3777). Aufspaltung s. S. 29.

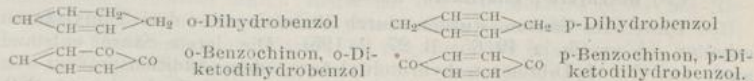
**Hexachlor-m-diketo-R-hexen**  $\text{CCl}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ \text{CCl} - \text{CCl} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , Schmp. 115°, Sdep. 159° (14 mm), entsteht aus 3,5-Dioxybenzoesäure in Eisessig mit Chlor (B. 25, 2688).

**Hexachlor-p-diketo-R-hexen**  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \\ \text{CCl} = \text{CCl} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , Schmp. 89°, Sdep. 184° (45 mm), entsteht aus p-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig (A. 267, 16). Aufspaltung s. S. 29.

**c. Ringketone der Dihydrobenzole.** Von jedem der beiden der Theorie nach denkbaren Dihydrobenzole leitet sich ein Monoketon ab. Beide Körper sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem **Tetrachlorketodihydrobenzol**  $\text{CCl} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CCl}_2 \\ \text{CH} - \text{CCl} \end{array} \right\rangle \text{CO}$  oder  $\text{CCl}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CCl} \\ \text{CH} - \text{CCl} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , Schmp. 122°, und in dem **Hexachlorketodihydrobenzol**  $\text{CCl} \left\langle \begin{array}{c} \text{CCl} - \text{CCl} \\ \text{CCl} - \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , Schmp. 106°, Chlorabkömmlinge eines oder beider Ketodihydrobenzole aufgefunden. Die erstere Verbindung entsteht aus o-Trichlorphenol und Chlor, die zweite am bequemsten aus dem bei 98° schmelzenden Heptachlorketotetrahydrobenzol (S. 294) beim Erhitzen (B. 27, 546), auch aus Phenol, Anisol und Pentachloranilin beim Behandeln mit Chlor (B. 28, R. 63).

Ein Ketodihydro-p-cymol ist wahrscheinlich das im Anschluss an die Terpene abgehandelte Carvon.

Ebenso leitet sich von jedem der beiden denkbaren Dihydrobenzole ein Diketon ab:



Bevorzugt man für die Benzochinone, die früher im Anschluss an die Phenole (S. 155—164) abgehandelt wurden, die Diketonformeln, so liegt im p-Benzochinon das p-Diketodihydrobenzol vor, und seine zahlreichen Abkömmlinge leiten sich alsdann ebenfalls vom p-Diketodihydrobenzol ab. Das o-Benzochinon würde o-Diketodihydrobenzol sein. Es ist nur in Form seiner Tetrahalogensubstitutionsproducte bekannt, die bei den Benzochinonen vor den Parachinonen besprochen sind.



### 5. Hydroaromatische Carbonsäuren.

An die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, Ringalkohole, Ringamine und Ringketone schliessen sich zahlreiche hydroaromatische Carbonsäuren, daran diesen Carbonsäuren entsprechende hydroaromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone, die jedoch bis jetzt nur ganz vereinzelt erhalten worden sind. Ausser den einfachen Carbonsäuren sind Oxy- und Ketocarbonsäuren bekannt geworden. Zu den ersteren gehören die Shikimisäure (S. 298) und die Chinarsäure (S. 297), zu den letzteren der Succinylobernsteinsäureester (S. 301), ein für die Synthese der einfachsten hydroaromatischen Verbindungen (S. 287) sehr wichtiges Ausgangsmaterial.

#### 1. Hydroaromatische Monocarbonsäuren.

**A1. Hexahydrobenzoësäuren, Hexamethylen-carbonsäuren, Naphtensäuren** sind durch Reduction der kochenden amy- oder caprylalkoholischen Lösungen der Benzoësäure und ihrer Homologen mit metallischem Natrium oder durch Reduction der Natriumsalzlösung der Benzoësäure mit Natrium im  $\text{CO}_2$ -Strom (B. 24, 1865) erhalten worden (B. 25, 3355). Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen sind sie mit den im Erdöl von Baku vorkommenden sog. „natürlichen Naphtensäuren“ isomer und nicht identisch (B. 27, R. 195, 197). Aehnlich wie Fettsäuren aus Malonsäuren, so hat man Hexamethylenmonocarbonsäuren aus Hexamethylen-1,1-dicarbonsäuren (S. 298) durch Erhitzen bereitet. Die letzteren Verbindungen werden synthetisch dargestellt.

Die Hexamethylen-carbonsäuren sind schwache Säuren, sie werden beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, *Naphtenen*, mit gleichviel C-Atomen im Molekül reducirt. Man bezeichnet sie daher auch als *Naphtensäuren*.

**Hexahydrobenzoësäure, Naphtensäure**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $28^\circ$ , Sdep.  $232^\circ$ , entsteht durch Reduction von Benzoësäure (s. d.),  $A_2$ -Tetrahydrobenzoësäure (A. 271, 261), p-Dimethylamidobenzoësäure (B. 27, 2829) und Cyclohexanol-1-carbonsäure (B. 27, 1231); ferner durch Erhitzen von Hexamethylen-1,1-dicarbonsäure. Calciumsalz  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Methyl-ester Sdep.  $182^\circ$ . Aethyl-ester Sdep.  $194^\circ$ . Amid Schmp.  $185^\circ$ .

Hexahydro-o-toluylsäure	Schmp. $51^\circ$ , Sdep. $241^\circ$ .
Hexahydro-m-toluylsäure	flüssig, „ $245^\circ$ .
( $\alpha$ -) Hexahydro-p-toluylsäure	Schmp. $110^\circ$ , „ $246^\circ$ .
( $\beta$ -) Hexahydro-p-toluylsäure	flüssig.

Diese vier Säuren wurden durch Reduction der drei Toluylsäuren erhalten (J. pr. Ch. [2] 49, 65; B. 27, R. 195). Die letzte Säure entstand auch aus der  $A_3$ -Dibromtetrahydrotoluylsäure, dem Additionsproduct von  $2\text{BrH}$  an p-Methyldihydrobenzoësäure (s. d.), durch Reduction (A. 280, 156), die Hexahydro-o-toluylsäure auch aus 2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäure (S. 298) und aus 2-Methyl-1-acetylhexamethylen-carbonsäureester (S. 298).

$\alpha$ -Monobromhexahydrobenzoësäure, Schmp.  $63^\circ$ , und  $\alpha$ -Monobromhexahydro-p-toluylsäure, Schmp.  $71^\circ$ , entstehen aus den Chloriden der entsprechenden Hexahydro-säuren mit Brom.



Hexahydroanthranilsäure, *o*-Amidohexahydrobenzoësre  $\text{NH}_2[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{H}]$  schmilzt bei  $274^\circ$  unter Zersetzung. Sie entsteht neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësaure durch Reduction von Anthranilsäure (B. 27, 2470). Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësaure (B. 27, 2831).

Abkömmlinge der *o*-Amidohexahydrophenyllessigsäure und -propionsäure wurden durch Oxydation von Dekahydrochinolinverbindungen mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  erhalten.

Octohydrocarbostyrl  $\text{C}_8\text{H}_{10}$   $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{NH}\text{-CO} \end{array} \right\rangle$ ; Schmp.  $151^\circ$ , giftig (B. 27, 1472).

**A<sub>2</sub>. Tetrahydrobenzoësauren** kann man aus den  $\alpha$ -Monobromhexahydro-säuren (s. o.) durch Abspaltung von BrH mittelst Alkalien oder Chinolin bereiten (A. 271, 207; 280, 163) und durch Reduction der Benzoësauren und Dihydrobenzoësauren (B. 26, 457).

**A<sub>1</sub>-Tetrahydrobenzoësaure**  $\text{CH}_2\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \right\rangle\text{C}\text{-CO}_2\text{H}$  entsteht aus  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoësaure und aus **A<sub>4,6</sub>-Dihydrobenzoësaure**.

**A<sub>2</sub>-Tetrahydrobenzoësaure**, Benzoleinsre  $\text{CH}_2\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \right\rangle\text{CH}\text{-CO}_2\text{H}$ , flüssig, Sdep.  $234^\circ$  (A. 271, 234; B. 27, 2471), entsteht aus Benzoësaure.

**A<sub>1</sub>-Tetrahydro-*p*-toluylsäure**, Schmp.  $132^\circ$ .

**Isogeraniumsäure**  $\text{CH}\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle\text{CH}\text{-CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $103^\circ$ , Sdep.  $138^\circ$  (11 mm), entsteht aus Geraniumsäure (I, 285) mit conc. Schwefelsäure.

**A<sub>3</sub>. Dihydrobenzoësauren.** **A<sub>4,6</sub>-Dihydrobenzoësaure**  $\text{CH}\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}\text{-CH} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \right\rangle\text{C}\text{-CO}_2\text{H}$  Schmp.  $94^\circ$ , entsteht durch Oxydation mit Silberoxyd aus Dihydrobenzaldehyd, Sdep.  $121-122^\circ$ , dem Zersetzungsproduct von Anhydroecgonindibromid mit Natriumcarbonat (B. 26, 454). Eine davon verschidene **Dihydrobenzoësaure**, Schmp.  $73^\circ$ , entsteht aus **A<sub>2</sub>-Tetrahydrobenzoësauredibromid** (B. 24, 2622).

**B. Hexahydrooxybenzoësauren.**  **$\alpha$ -Oxyhexamethylen-carbonsäure**,  **$\alpha$ -Oxyhexahydrobenzoësre**, Cyclohexanol-1-carbonsre  $\text{CH}_2\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \right\rangle\text{C}\text{-CO}_2\text{H}$  Schmp.  $106^\circ$ , entsteht aus Cyclohexanon (S. 293) mit Blausäure und Salzsäure in Aether; s. auch Hexahydrobenzoësaure.

**Hexahydroalicylsäure**, ( $\beta$ -)Hexahydro-*o*-oxybenzoësaure  $\text{CH}_2\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \right\rangle\text{CHCO}_2\text{H}$ , Schmp.  $111^\circ$ , entsteht aus Hexahydroanthranilsäure mit salpêtriger Säure und durch Reduction von  $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäureester (B. 27, 2472, 2476).

**Hexahydro-*m*-oxybenzoësaure** (A. 271, 249).

**Hexahydro-dioxybenzoësaure**, aus **A<sub>1</sub>-Dibromhexahydrobenzoësaure** (A. 271, 280).

**Dihydroshikimisäure**, Hexahydro-trioxybenzoësre  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_8\text{-CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $175^\circ$ , entsteht durch Reduction der Shikimisäure (s. d.) mit Natriumamalgam, Ihr entspricht die **Dibromshikimisäure**  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{-CO}_2\text{H}$ , die beim Eindampfen mit Wasser in ein bei  $235^\circ$  schmelzendes Bromlacton  $\text{C}_7\text{H}_9\text{BrO}_5$  übergeht.

**Chinasäure**, Hexahydro-tetraoxybenzoësaure  $(\text{HO})_4\text{-C}_6\text{H}_7\text{-CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $162^\circ$ , optisch activ, findet sich in den ächten Chinarinden, in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in geringer Menge im Wiesenheu. Man gewinnt sie aus den Chinarinden als Nebenproduct des Chinins und setzt sie in der Lösung ihres durch Umkrystallisiren gereinigten Kalksalzes durch Oxalsäure in Freiheit.



Sie zersetzt sich bei der Destillation in Phenol, Hydrochinon, Benzoösäure und Salicylaldehyd. Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht geht sie in Hydrochinon, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure in Chinon (S. 156) über. Durch Schmelzen mit Kali oder Natron giebt sie Protocatechusäure (S. 220). Bei der Gärung von chinasäurem Calcium durch Spaltpilze wird Protocatechusäure gebildet; erfolgt die Gärung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Chinasäure zu Benzoösäure reducirt.

Calciumsalz  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$ . Tetracetylaethylester  $C_6H_7(O.COCH_3)_4.CO_2C_2H_5$ , Schmp. 135° (B. 22, 1462).

Inactives Chinasäure entsteht aus ihrem Lacton, dem Chinid, durch Kochen mit Kalkmilch. Calciumsalz  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$ .

Chinid  $C_7H_{10}O_6$ , Schmp. 198°, optisch inactiv, wird durch Erhitzen der gewöhnlichen optisch activen Chinasäure auf 220—240° erhalten (B. 24, 1296).

Dioxydihydroshikimisäure, *Hexahydro-pentaoxybenzoösäure*  $(HO)_5C_6H_6.CO_2H$  schmilzt bei 156° unter Abspaltung von Wasser. Sie ist optisch inactiv und entsteht aus dem bei 235° schmelzenden Bromlacton (S. 297), dem Zersetzungsproduct der Dibromshikimisäure (S. 297), mit Barytwasser (B. 24, 1294).

Shikimisäure, *Trioxytetrahydrobenzoösäure*  $(HO)_3C_6H_6.CO_2H$ , Schmp. 184°, findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (s. Shikimol S. 265). Ihre Umwandlungsproducte, die Dihydro- und Dioxydihydroshikimisäure, sind weiter oben bereits beschrieben.

**C. Ketohydromonocarbonsäuren.** (o-)  $\beta$ -Ketohexamethylen-carbonsäureester  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CO \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix} > CHCO_2R$  entsteht beim Erhitzen von Pimelinsäureester mit Natrium und etwas Alkohol (B. 27, 103). (m-)  $\gamma$ -Ketohexamethylen-carbonsäure  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CO.CH_2 \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.CO_2H$  entsteht aus Tetrahydrooxyterephthalsäure beim Erhitzen auf 115° oder beim Kochen mit Wasser.

2-Methyl-1-acetylhexamethylen-carbonsäureester  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH(CH_3) \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > C \begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown COCH_3 \end{matrix}$  entsteht aus Methylpentamethylen-dibromid und Natriumacetessigester. Er zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in 2-Methylhexamethylen-carbonsäure oder Hexahydro-o-toluylsäure (S. 296) und Methylhexamethylen-methylketon, 2-Methylhexahydroacetophenon, Sdep. 197—200° (B. 21, 737).

3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-hexenyl-6-carbonsäureester  $CH_3.C \begin{matrix} \diagup CH-CO \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CHCO_2C_2H_5$ , Sdep. 151° (22 mm) und 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-hexenyl-4-carbonsäureester  $CO \begin{matrix} \diagup CH=C-CH_3 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CHCO_2C_2H_5$ , Sdep. 150° (22 mm), entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Methylenejodid auf Natriumacetessigester (B. 26, 876). Sie lassen sich durch Natronlauge, in welcher der erstere Ester löslich ist, trennen und geben beide beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen (S. 294).

Aus Aethylidendiacetessigester entstehen die entsprechenden Verbindungen (A. 281, 110).

## 2. Hydroaromatische Dicarbonsäuren.

**A1. Hexahydrodicarbonsäuren.** Je nach der Stellung der Carboxylgruppen zueinander zeigen diese Säuren das Verhalten von Dialkylmalonsäuren, s-Dialkylbernsteinsäuren, s- $\alpha$ -Dialkylglutarsäuren und s- $\alpha$ -Dialkyladipinsäuren.

2-Me  
Natr  
thyl  
und  
2-Me  
(B. 2

(B. 2  
über  
Hex  
dure  
des  
beze

(CO  
trau  
steh  
Die  
hydr  
bis

duct  
carb  
lösli  
thei  
gebe

bron  
dure  
In k  
wieg  
Erhi  
dies  
auch  
dabe  
unte

riden  
Bron  
dica

sind  
retis  
CO<sub>2</sub>  
lasse

Sch  
Dure  
258,



**Hexamethylenmalonsäuren.** Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester und 2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäureester wurden durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Pentamethylenbromid und Methylpentamethylenbromid erhalten. Die freien Ester spalten beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und gehen in Hexahydrobenzoesäure und Hexahydro-*o*-toluylsäure über. 2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäure  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $147^\circ$  (B. 21, 735; 26, 2246).

**A<sub>2</sub>. Hexahydrophthalsäuren.** Nach der Theorie von A. Baeyer (B. 23, R. 577), die auf den räumlichen Vorstellungen von van t'Hoff über die Bindung der C-Atome beruht, sind zwei geometrisch isomere Hexahydrophthalsäuren möglich. Die geometrische Isomerie ist verursacht durch die verschiedene Stellung der Carboxyle in Bezug auf die Ebene des Hexamethylenringes, weshalb die Isomeren als *cis*- und *trans*-Formen bezeichnet werden (I, 42, 200; II, 6).

*cis*-Hexahydro-*o*-phthalsäure, 1,2-Hexamethylen-dicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $192^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $32^\circ$ , Sdep.  $145^\circ$  (18 mm), und *trans*-Hexahydro-*o*-phthalsäure, Schmp.  $215^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $140^\circ$ , entstehen nebeneinander bei der Reduktion der  $\Delta_1$ -Tetrahydro-*o*-phthalsäure. Die *cis*-Säure ist in Wasser leichter löslich als die *trans*-Säure. Das Anhydrid der *trans*-Säure wandelt sich beim andauernden Erhitzen auf  $210^\circ$  bis  $220^\circ$  in das Anhydrid der *cis*-Säure um (A. 258, 214).

Hexahydroisophthalsäuren entstehen nebeneinander bei der Reduktion der Isophthalsäure und beim Erhitzen von 1,1,3,3-Hexamethylen-tetracarbonensäure auf  $200$ – $220^\circ$ . Das Calciumsalz der *cis*-Säure ist schwerer löslich. *cis*-Säure, Schmp.  $162^\circ$ , geht mit Salzsäure auf  $180^\circ$  erhitzt theilweise in die *trans*-Säure, Schmp.  $188^\circ$ , über. Beide Säuren geben mit Acetylchlorid das Säureanhydrid, Schmp.  $119^\circ$  (B. 26, R. 721).

Hexahydroterephthalsäuren entstehen durch Reduktion von Hydrobromiden der Tetrahydroterephthalsäuren in Eisessig mit Zinkstaub, sowie durch Erhitzen der Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonensäure auf  $200$ – $220^\circ$ . In letzterem Fall entsteht die gegen  $200^\circ$  schmelzende *trans*-Säure vorwiegend, in welche sich die bei  $161^\circ$  schmelzende *cis*-Säure auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $180^\circ$  verwandelt. In der Löslichkeit erinnern diese drei Paare von Hexahydrophthalsäuren an Fumar- und Maleinsäure, auch sind sie auf ähnliche Weise ineinander überföhrbar. Man hat sie daher auch als *maleinoide* und *fumaroide* Modificationen voneinander unterschieden.

$\alpha$ -Bromsubstitutionsproducte dieser Säuren hat man aus den Chloriden durch Behandlung mit Brom erhalten. Auch durch Addition von Bromwasserstoff und Brom an die entsprechenden Tetra- und Dihydro-dicarbonensäuren entstehen bromsubstituierte Hexahydrocarbonensäuren.

**B. Tetrahydrodicarbonensäuren.** Tetrahydro-*o*-phthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung vier structurisomere theoretisch denkbar. Die beiden Modificationen, bei denen keine der beiden  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehen, lassen noch je eine stereoisomere Modification voraussehen.

$\Delta_1$ -Tetrahydro-*o*-phthalsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  Schmp.  $120^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $74^\circ$ , entsteht durch Destillation der Hydroxyromellithsäure (S. 303). Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Adipinsäure oxydirt (A. 166, 346; 258, 203).



$A_2$ -Tetrahydro-o-phthalsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}' \end{matrix}$  Schmp. 215<sup>0</sup>, Anhydrid Schmp. 78<sup>0</sup>, entsteht aus der  $A_1$ -Säure durch Kochen mit Kalilauge unter Verschiebung der doppelten Bindung, und durch Reduction von Phthalsäure oder  $A_{2,6}$ -Dihydrophthalsäure neben

trans- $A_4$ -Tetrahydro-o-phthalsäure  $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}' \end{matrix}$  Schmp. 216<sup>0</sup>, Anhydrid Schmp. 140<sup>0</sup>. Sie lässt sich mittelst Acetylchlorid von der  $A_2$ -Säure trennen, da sie durch dieses Reagens in der Kälte allein in das ihr entsprechende Anhydrid verwandelt wird (A. 258, 211).

cis- $A_4$ -Tetrahydro-o-phthalsäure, Schmp. 174<sup>0</sup>. Sie entsteht aus ihrem bei 58<sup>0</sup> schmelzenden Anhydrid, in welches das Anhydrid der trans- $A_4$ -Säure beim Erhitzen übergeht (A. 269, 202).

Tetrahydro-terephthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung zwei structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann (s. o.).

$A_2$ -Tetrahydro-terephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht in zwei isomeren Formen durch Reduction von  $A_{1,3}$  und  $A_{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure. trans-Säure schmilzt gegen 300<sup>0</sup>. cis-Säure Schmp. 150<sup>0</sup>. Die letztere ist in Wasser viel leichter löslich als die erstere. Durch Kaliumpermanganat werden sie zu Bernsteinsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge gehen beide Säuren, wie die  $\beta\gamma$ -Hydromuconsäure in  $\alpha\beta$ -Hydromuconsäure (I, 458), über in:

$A_1$ -Tetrahydro-terephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , die über 300<sup>0</sup> schmilzt und sublimirt (A. 258, 7).

**C. Dihydrodicarbonsäuren.** Dihydro-o-phthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen sechs structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann.

$A_{1,4}$ -Dihydro-o-phthalsäure  $\begin{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}' \end{matrix}$ , Schmp. 153<sup>0</sup>, Anhydrid Schmp. 134<sup>0</sup>, entsteht beim andauernden Kochen von  $A_{2,4}$ -Dihydrophthalsäure mit Essigsäureanhydrid (A. 269, 204).

$A_{2,4}$ -Dihydro-o-phthalsäure  $\begin{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}' \end{matrix}$ , Schmp. 179<sup>0</sup>. Anhydrid Schmp. 103<sup>0</sup>, entsteht aus der Säure mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Die Säure bildet sich aus  $A_{2,6}$ -Dihydro-o-phthalsäuredihydrobromid beim Kochen mit methylalkoholischem Kali. Siehe  $A_{1,4}$ - und  $A_{2,6}$ -Säure.

$A_{2,6}$ -Dihydro-o-phthalsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}' \end{matrix}$ , Schmp. 215<sup>0</sup>, Anhydrid Schmp. 83<sup>0</sup>. Die Säure entsteht durch Reduction von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung und beim Kochen der  $A_{2,4}$ - und  $A_{3,5}$ -Säure mit Natronlauge. Sie lässt sich durch Strychnin in d- und l-Säure spalten (B. 27, 3185).

trans- $A_{3,5}$ -Dihydrophthalsäure  $\begin{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}' \end{matrix}$ , Schmp. 210<sup>0</sup>, entsteht durch Reduction von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

cis- $A_{3,5}$ -Dihydrophthalsäure, Schmp. 174<sup>0</sup>. Anhydrid, Schmp. 99<sup>0</sup>, entsteht aus der trans- $A_{3,5}$ -Säure mit Essigsäureanhydrid.

Dihydroterephthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen vier structurisomere denkbar, von denen eine, die  $A_{2,5}$ -Säure,



in zwei stereoisomeren Formen auftritt. Sämmtliche Modificationen sind bekannt.

$A_{1,3}$ -Dihydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}\cdot\text{CH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{array} \text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht beim Erwärmen von  $\alpha, \alpha_1$ -Dibromhexahydroterephthalsäure und  $A_2$ -Tetrahydroterephthalsäuredibromid mit alkoholischem Kali (A. 258, 23). Dimethylester Schmp. 85°.

$A_{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH} \end{array} \text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus Terephthalsäure und Natriumamalgam beim Kochen der isomeren Dihydroterephthalsäuren mit Natronlauge (A. 251, 272) und durch Reduction der p-Dichlor- $A_{1,4}$ -dihydroterephthalsäure mit Natriumamalgam (B. 22, 2112). Dimethylester Schmp. 130°.

p-Dichlor- $A_{1,4}$ -dihydroterephthalsäure  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$  schmilzt bei 272—275° unter Zersetzung. Sie entsteht aus Succinylbernsteinsäureester mit  $\text{PCl}_5$  (B. 22, 2106).

$A_{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure entsteht beim Kochen von trans- $A_{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure mit Natronlauge. Dimethylester verharzt an der Luft (A. 258, 18).

$A_{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}\cdot\text{CH} \\ \text{CH}\cdot\text{CH} \end{array} \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , cis-Säure und trans-Säure entstehen durch Reduction von Terephthalsäure. Siehe auch  $A_{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure. trans-Diphenylester Schmp. 146°. cis-Dimethylester Schmp. 77° (A. 258, 17).

**D. und E. Oxy- und Keto-hydrobenzoldicarbonsäuren.**  $\alpha$ -Oxy-hexahydro-isophthalsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$ , aus m-Keto-hexahydrobenzoesäure mit Blausäure und Salzsäure (B. 22, 2186).

m-Dioxyhexahydroisophthalsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \text{CH}_2$  Schmp. 217° unter Zersetzung. Anhydrid Schmp. 175°. Die Säure entsteht aus ihrem Nitril, dem Product der Addition von Blausäure an Dihydroresorcin (S. 293) (A. 278, 49).

$\alpha, \alpha_1$ -Dioxyhexahydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$  wurde durch Kochen ihres bei 180° unter Zersetzung schmelzenden Cyanides, des Additionsproductes von Blausäure an p-Diketohexamethylen (S. 293), mit Salzsäure erhalten (B. 22, 2176).

$A_1$ -Tetrahydro-2-oxyteterephthalsäure oder 2-Ketohexamethylen-1,4-dicarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Reduction von Oxyterephthalsäure (S. 237). Sie geht beim Erwärmen mit Wasser auf 60° unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in m-Ketohexahydrobenzoesäure (S. 298) über, deren Oxim auch aus Tetrahydroxyterephthalsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht (B. 22, 2178).

Tetrahydrodioxyterephthalsäure s. S. 237.

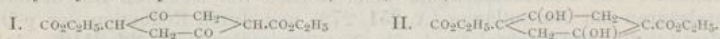
Succinylbernsteinsäure  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  wird aus ihrem Diaethylester durch Verseifen mit der berechneten Menge Normalnatronlauge und aus 2,5-Dioxyterephthalsäure (S. 237) mit Natriumamalgam erhalten. Die trockene Säure geht bei 200° unter Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  in p-ketohexamethylen (S. 293) über (B. 22, 2168).

Succinylbernsteinsäurediaethylester, Schmp. 126°, entsteht durch Einwirkung von Kalium, von Natrium oder Natriumäthylat auf



Bernsteinsäureester (A. 211, 306), oder auf Bromacetessigester (A. 245, 74; B. 22, 1282), sowie durch Cyansilber auf Jodacetessigester (A. 253, 182) und durch Reduction von 2,5-Dioxyterephthalsäureester mit Zink und Salzsäure (B. 19, 432).

Der Succinylobernsteinsäureester verhält sich ähnlich wie Phloroglucin. Er zeigt also manche Reactionen eines Ketons, entsprechend der Formel I des 2,5-Diketohexamethylen-carbonsäureesters, während er sich andererseits wie ein Phenol verhält, entsprechend der Formel II des 2,5-Dioxydihydroterephthalsäureesters (B. 24, 2692):



Der Succinylobernsteinsäureester krystallisirt in hellgrünen, triklinen Prismen oder in farblosen Nadeln. Er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löst er sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Lösung, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er löst sich in Alkalien mit gelber Farbe unter Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Alkalimetall. Mit Phenylisocyanat vermag er sich nicht zu verbinden. Mit Hydroxylamin geht der Succinylobernsteinsäureester in saurer und alkalischer Lösung unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in Chinondioxim-carbonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NOH})_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp. 174°, über (B. 22, 1283). Mit Phenylhydrazin giebt er eine Phenylhydrazinverbindung der Dihydroterephthalsäure (B. 24, 2687; 26, R. 590), mit Hydrazin: Hexahydrobenzo-3,4-dipyrazolon (s. d.) (B. 27, 472). Siehe auch Dichlordihydroterephthalsäure.

Succinylobernsteinsäuredimethylester, Schmp. 152°.

Aus Natriumsuccinylobernsteinsäure-diaethylester wurden mit Jodalkylen folgende Körper dargestellt (B. 26, 232):

Diaethylsuccinylobernsteinsäureester: cis-Verb. flüssig; trans-Verb. 65°.

Di-n-propylsuccinylobernsteinsäureester: " " " 86°.

Diisopropylsuccinylobernsteinsäureester: " " " 116°.

Methyl-n- und Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureester, Sdep. 195° bis 200° (25 mm); s. Dihydro-p-cymol S. 291.

p-Dichlorchinondicarbonsäureester  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp. 195°, gelbgrüne Krystalle (B. 21, 1761). Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig über in:

p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , der in zwei verschiedenen Formen krystallisirt, in farblosen Nadeln und gelbgrünen Tafeln (B. 20, 2796; 21, 1759; 23, 260). Vgl. die beiden Formen des 2,5-Dioxyterephthalsäureesters S. 237.

p-Dioxychinon-dicarbonsäureester  $\text{C}_6(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp. 151°, entsteht aus Dichlorhydrochinon-dicarbonsäureester durch Schütteln mit Natronlauge und aus Dioxyterephthalsäureester mittelst salpetriger Säure (B. 19, 2385). Er krystallisirt in blassgelben Blättchen und intensiv grün-gelben Prismen (B. 20, 1307). Siehe oben p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester und S. 237. Er reagirt sauer und bildet mit 2 Aeq. der Metalle Salze. Mit Hydroxylamin bildet er kein Dioxim, sondern ein Oxyammoniumsalz; ebenso mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazinsalz (B. 22, 1290). Mit Phenylcyanat vermag er nicht zu reagiren (B. 23, 265). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Ester in  $\text{CO}_2$  und Dioxychinon (S. 159). Durch Aufnahme von 2 H-Atomen (durch Reduction mit schwefliger Säure) entsteht aus dem Ester der sog.

Tetraoxyterephthalsäureester  $\text{C}_6(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{R})_2$  oder Dioxychinon-dihydro-dicarbonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{R})_2$ . Er krystallisirt in goldgelben

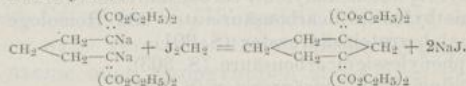


Blättchen und schmilzt bei 178° (B. 20, 2798). In alkalischer Lösung oxydirt er sich leicht an der Luft, durch Abgabe von 2 H, zu dem Dioxychinondicarbonsäureester und giebt daher mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dieselben Producte (B. 22, 1291). Mit 4 Mol Phenylecyanat bildet er eine Tetracarbanilidoverbindung (B. 23, 267).

**3. Hydrobenzoltricarbonsäuren.** Hierher gehört vielleicht der **Dioxyphenylessigdicarbonsäuretriaethylester**  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 27, 223) und der ähnlich entstehende

**Phloroglucintricarbonsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , Schmp. 104°, der durch Condensation von Natriummalonsäureester beim Erhitzen auf 120–145° oder durch Einwirkung von Zinkaethyl gebildet wird. Er verhält sich ähnlich wie Succinylbernsteinsäureester, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein Triacetylderivat, mit Hydroxylamin ein Trioxim (B. 21, 1766), mit Phenylisocyanat entsteht ein Tricarbanilidderivat (B. 23, 270). Mit Aetzkalki geschmolzen bildet er Phloroglucin (S. 153).

**4. Hydrobenzoltetracarbonsäuren.** Säuren, bei denen zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, wurden synthetisch erhalten: aus der Dinatriumverbindung der Methylendimalonsäureester (I, 512) mit Trimethylenbromid, sowie aus Dinatriumtrimethylendimalonsäureester mit Methylenjodid; Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester, aus n-Butantetracarbonsäureester mit Aethylenbromid; Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (Perkin jun.):



1,1,3,3-Hexamethylentetracarbonsäure zersetzt sich bei 220° unter Abspaltung von 2CO<sub>2</sub> in die Hexahydroisophtalsäure (B. 25, R. 159, 274).

1,1,4,4-Hexamethylentetracarbonsäure, Schmp. 152–153°, giebt beim höheren Erhitzen die beiden Hexahydroterephthalsäuren, vorwiegend trans-Säure (S. 299).

Tetrahydro- und Isotetrahydropyromellithsäure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub> entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung von pyromellithsaurem Ammonium. Erstere wird beim Verdunsten der ätherischen Lösung als eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse erhalten. Letztere krystallisirt mit 2H<sub>2</sub>O, verliert das Krystallwasser gegen 120°, schmilzt gegen 200° und zerfällt in Wasser, CO<sub>2</sub> und A<sub>1</sub>-Tetrahydro-phtalsäureanhydrid (S. 299) (A. 258, 205). Beide bilden beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> Trimellithsäure und Isophtalsäure.

**Chinontetrahydroteretracarbonsäureester** oder **p-Diketo-hexamethylentetracarbonsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  schmilzt wasserfrei bei 142–144°. Er entsteht durch Reduction von Hydrochinontetracarbonsäureester (S. 240), dem Reductionsproduct von Chinontetracarbonsäureester (S. 240), mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Er verhält sich ähnlich wie Succinylbernsteinsäureester, wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung kirschroth



gefärbt und bildet mit Brom wieder Hydrochinontetracarbonsäureester (B. 22, R. 289).

**Tetrahydroprehnitsäure**  $C_6H_6(CO_2H)_4$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung der Prehnitsäure (S. 240). Sie bildet eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure und Isophthalsäure bildet.

**5. Hexahydrobenzohexacarbonsäuren.** **Hexahydromellithsäure**  $C_6H_6(CO_2H)_6$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $180^\circ$ , wie auch beim Aufbewahren geht sie in die isomere **Isohexahydromellithsäure**  $C_6H_6(CO_2H)_6$  über, die in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt und durch Salzsäure aus ihren Salzlösungen gefällt wird.

**Ringbildung hydroaromatischer Verbindungen aus aliphatischen Verbindungen.** Die folgenden hydroaromatischen Verbindungen sind synthetisch aus aliphatischen Verbindungen dargestellt worden:

1. Hexahydrobenzol (S. 289).
2. m-Dihydroisoxylol (S. 291).
3. Pimelinketon, Ketoexamethylen und Homologe (S. 293).
4.  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester (S. 298).
5. 2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsäureester (S. 298).
6. 3-Methyl- $A_2$ -ketohexenylen-6-carbonsäureester und 3-Methyl- $A_2$ -ketohexenylen-4-carbonsäureester (S. 298) u. Homologe.
7. Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester und Homologe (S. 298).
8. Succinylbernsteinsäureester (S. 301).
9. Dioxypheyllessigdicarbonsäure (S. 303).
10. Phloroglucintricarbonsäureester (S. 303).
11. Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester (S. 303).
12. Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (S. 303).

### Terpene <sup>1)</sup>.

Die *flüchtigen* oder *ätherischen Oele*, die durch Destillation von verschiedenen Pflanzen, namentlich Coniferen und Citrusarten, meist mit Wasserdampf, seltener durch Auspressen gewonnen werden, enthalten neben anderen Verbindungen Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{10}H_{16}$ , die man als Terpene bezeichnet. Dieselbe procentische Zusammensetzung hat das früher (I, 93, 564) beschriebene *Isopren*  $C_5H_8$ , das durch Destillation von Kautschuk entsteht, ein Hemiterpen. Auch Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{15}H_{24}$ , sog. Sesquiterpene und höhere Polymere  $(C_5H_8)_x$ , sog. Polyterpene, sind bekannt geworden.

<sup>1)</sup> Ausführlich sind die „Terpene“ in dem von Fr. Heusler kürzlich verfassten Artikel in Fehling's neuem Handwörterbuch der Chemie behandelt.