Beim weiteren Erhitzen steigt der Quecksilberfaden rasch, und es destillirt die Hauptmenge des Oeles zwischen 165° und 169° als farblose, sehr angenehm nach Pfeffermünz riechende Flüssigkeit. Bei nochmaliger Destillation zeigte sie den Sdp. 169—171° (corr.) und gab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd auf die Formel $C_8H_{14}O$ eines Dimethylcyclohexanons stimmten.

Die Verbindung stellt ein Keton dar, denn sie liefert mit Semicarbazid ein ausserordentlich charakteristisches Semicarbazon:

1 g der Substanz wird mit einer Lösung von 1 g salzsaurem Semicarbazid und 1 g Kaliumacetat in ca. 5 ccm Wasser einige Minuten durchgeschüttelt. Hierbei scheidet sich das Semicarbazon als körnige, krystallinische Masse aus, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Methylalkohol umgelöst wird. Beim Erkalten krystallisirt das Semicarbazon in prächtig glänzenden Blättchen aus. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.0780 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 759 mm). — 0.2226 g Sbst.: 0.4831 g CO_2, 0.1869 g H_2O.

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. C 59.02, H 9.28, N 22.95.
Gef. » 59.18, » 9.32, » 23.15.

Das Semicarbazon schmilzt bei 194° (corr. 198°) unzersetzt, nachdem es vorher schon gesintert und zum kleinen Theil sublimirt ist.

---

552. M. H. Palomaa: Ueber die Monoäther der zweiwerthigen Alkohole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August 1902.)

Von den oben genannten Verbindungen sind bisher die Monoäthyläther des Aethylenglykols [1]) und des Trimethylenglykols [2]) dargestellt und durch Phosphorhalogene in einige halogensubstituirte Aether verwandelt werden. Eine weitere Kenntniss der Monoäther der zweiwerthigen Alkohole und ihres Verhaltens, z. B. gegen oxydirende und wasserentziehende Mittel, schien mir nicht ohne Interesse zu sein, weil viele von diesen Verbindungen, wie ich gefunden habe, leicht in den gewünschten Mengen zu gewinnen sind.

Die erwähnten Monoäthyläther hat man durch successive Behandlung der Glykole mit Natrium und Aethyljodid erhalten. Bei

---

[1]) Würtz, Ann. chim. [3] 55, 429; Demole, diese Berichte 9, 745 [1876].

[2]) Noyes, Amer. chem. Journ. 19, 767.

dieser Reaction entstand aus Aethylenglykol, wenn dasselbe in geringem Ueberschuss genommen wurde, ein Gemisch von Monoäthyl- und Diäthyl-Aether (Würtz); der Monoäthyläther konnte von diesem Gemisch durch wiederholte Destillation getrennt werden (Demole). Das Trimethylenglykol, in doppelter Menge angewendet, gab dagegen nur den Monoäthyläther, der Diäthyläther konnte nicht direct aus dem Glykol erhalten werden (Noyes).

In Folgendem wird gezeigt, dass aus dem Aethylenglykol bei successiver Behandlung mit Natrium und Alkylhalogen nur die Monoäther und zwar in ziemlich guter Ausbeute entstehen, wenn man das Glykol in genügend grossem Ueberschuss anwendet.

Monomethyläther des Aethylenglykols, $CH_3.O.CH_2.CH_2.OH$.

15 g Natrium wurden in 120 g Glykol gelöst, 95 g Methyljodid zugegeben und erwärmt, bis die Methyljodidschicht verschwunden war, und die Erwärmung noch einige Stunden fortgesetzt. Beim Destilliren gingen zuerst einige Tropfen unverändertes Methyljodid über, zwischen 110—130° destillirten 55 g einer farblosen Flüssigkeit und oberhalb 185° ging das überschüssige Glykol über. Aus dem zwischen 110—130° übergegangenen Theil wurde der reine Monomethyläther leicht als eine bei 124—125° (B = 768 mm) siedende Flüssigkeit erhalten (der entsprechende Dimethyläther siedet bei 82°).

0.2089 g Sbst.: 0.3730 g CO_2, 0.2028 g H_2O.

$C_3H_8O_2$. Ber. C 47.32, H 10.62.
Gef. » 47.39, » 10.88.

Der Monomethyläther des Aethylenglykols besitzt einen schwachen, eigenthümlich ätherischen Geruch, schmeckt weder brennend, noch süss und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser. $D_{19}^{19} = 0.9703$.

Gemäss seiner Alkoholnatur bildet der Monomethyläther Ester mit organischen Säuren.

Essigsäureester des Monomethyläthers,
$CH_3.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$.

12 g Monomethyläther wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 24 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wurde mit concentrirter Pottaschelösung versetzt, die ausgeschiedene Schicht in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung 3 Mal mit wenig Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destillirt. Nach dem Aether ging der Ester bei 144.5—145° (B = 762 mm) über. Ausbeute 11 g.

0.2324 g Sbst.: 0.4330 g CO_2, 0.1852 g H_2O.

$C_5H_{10}O_3$. Ber. C 50.80, H 8.55.
Gef. » 50.82, » 8.94.

Angenehm riechende, im Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. $D_{19}^{19} = 1.0090$.

Mononormalpropyläther des Aethylenglykols, $C_3H_7.O.CH_2.CH_2.OH$.

11 g Natrium wurden in 100 g Glykol gelöst, mit 85 g *n*-Propyljodid bis zu einem vollkommenen Verschwinden desselben und noch einige Zeit darüber erwärmt und dann destillirt. Bei 149—155° gingen 35 g Mono-*n*-propyläther über, dann stieg die Temperatur rasch zum Siedepunkt des Glykols.

Der Mono-*n*-propyläther des Aethylenglykols ist eine bei 152—153° (B = 759 mm) siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischt. $D_{19}^{19} = 0.9159$.

0.2147 g Sbst.: 0.4546 g CO_2, 0.2249 g H_2O.

$C_5H_{12}O_2$. Ber. C 57.63, H 11.64.

Gef. » 57.74, » 11.75.

Ich habe noch mehrere andere Monoäther sowohl aus dem Aethylen- wie aus dem Propylen-Glykol in befriedigender Ausbeute dargestellt. Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir die Bearbeitung dieses Gegenstandes eine Zeit lang reserviren.

Helsingfors (Finland), Chemisches Universitätslaboratorium.

---

553. Carl Schwalbe: Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf die Orientirung der Isomeren bei der Nitrirung aromatischer Stoffe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juli 1902.)

In den »Berichten« Jahrgang 35 [1902], Heft Nr. 13, Seite 2526, findet sich eine Mittheilung von A. Pictet und P. Genequand über eine Verbindung der Essigsäure mit der Salpetersäure. Es ist den Autoren gelungen, eine Diacetylsalpetersäure zu isoliren. Sie geben an, dass die Nitrirung aromatischer Körper mit Diacetylsalpetersäure in manchen Fällen andere Producte als bei Anwendung von Salpetersäure allein liefert; sie erinnern daran, dass eine solche Verschiedenheit bereits öfter bei der Nitrirung in Eisessiglösung beobachtet worden ist und erklären diese Unterschiede als auf der vorhergehenden Bildung der Diacetylsalpetersäure beruhend. Da diese Autoren sich das genaue Studium der nitrirenden Wirkung der Diacetylsalpetersäure vorbehalten möchten, sehe ich mich veranlasst, über eine zu Anfang