

296. N. Zelinsky und A. Gorsky:  
Neues über  $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-benzol.

[Aus d. Chem. Laborat. der organ. u. analyt. Chemie a. d. Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Vor 2 Jahren<sup>1)</sup> haben wir einige Angaben über zwei isomere Dihydro-benzole gemacht. Die optischen Eigenschaften des einen dieser beiden Kohlenwasserstoffe, sowie unsere Ansicht über seine Konstitution haben Zweifel von zwei Autoren hervorgerufen. Der eine von ihnen, Brühl<sup>2)</sup>, neigt, indem er auf die bewiesene optische Exaltation bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen hindeutet, zur Annahme, daß der in Rede stehende Kohlenwasserstoff eine andere Konstitution hat, und spricht unseren Erwägungen (die wir, beiläufig bemerkt, gar nicht kategorisch ausgesprochen haben) Beweiskraft ab. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß gerade bei ähnlichen, d. h. einfachsten, nicht substituierten Cyclodienen bis heute noch kein einziger Fall von Exaltation beobachtet worden ist. Es ist darum wohl noch zu früh, die Regel auf solche Fälle zu verallgemeinern. In der Abhandlung<sup>3)</sup> des genannten Verfassers, in welcher auch eine Übersicht über Verbindungen mit optischer Exaltation gegeben wird, finden wir nur das Cycloheptatrien (Tropiliden von Merling), dessen optische Konstanten Eykman<sup>4)</sup> bestimmt hat. Eykman gibt übrigens von dem Präparat keine besonders zuverlässige Beschreibung. Dasselbe Cycloheptatrien, wie auch das Cycloheptadien zeigen in Willstätters<sup>5)</sup> Präparaten keine Exaltation. Das eben Gesagte gilt auch für das Cyclopentadien von Kraemer und Spilker<sup>6)</sup>. In diesem Kohlenwasserstoff können die Doppelbindungen nur konjugiert sein (wenn man Acetylen- oder Allenbindungen als wenig wahrscheinlich ausschließt). Aber auch in diesem Falle hat man keine Exaltation beobachtet.

Die zweite Erwiderung rührt von Harries und von Splawa-Neyman<sup>7)</sup> her, welche die Homogenität unseres Kohlenwasserstoffes bezweifelt haben. Die Verfasser haben bewiesen, daß in dem Kohlenwasserstoff, welchen sie bei der Destillation von Dibrom-(1.2)-cyclohexan mit Chinolin erhielten, und welcher in seinen Konstanten einen ziemlich scharfen Unterschied ( $d_4^{22} = 0.8302$ ;  $n_{22} = 1.4642$ ) von unserem Kohlenwasserstoff ( $d_4^{20} = 0.8376$ ;  $n_{20} = 1.4700$ ) zeigt, außer dem Cyclohexadien-(1.3), auch noch Cyclohexen vorhanden ist. Der Gehalt

<sup>1)</sup> B. 41, 2479 [1908].    <sup>2)</sup> B. 41, 3718 [1908].    <sup>3)</sup> B. 40, 881 [1907].

<sup>4)</sup> B. 25, 3072 [1892].    <sup>5)</sup> A. 317, 232, 262 [1901].

<sup>6)</sup> B. 29, 557 [1896].    <sup>7)</sup> B. 42, 693 [1909].

an letzterem beträgt nicht weniger als 10%. Diese Menge ist, nach der Meinung der Verfasser, genügend, um die optische Exaltation zu maskieren.

Beim näheren Studium der Reaktion zwischen 1.2-Dibromcyclohexan und Chinolin, bemerkten wir, daß die verhältnismäßigen Mengen von Dibromid und Chinolin, sowie die Reaktionsbedingungen von Einfluß auf die Natur des Endproduktes sind. Am vorteilhaftesten ist es, 3—4 Tle. Chinolin auf 1 Tl. Dibromid zu gebrauchen. Wenn man zur Reaktion mehr Chinolin nimmt, bildet sich, außer Cyclohexadien, ein ungesättigtes Monobromid, dessen Ausbeute bis 15—20% der Theorie erreicht, wenn man das Dibromid tropfenweise in siedendes Chinolin einträgt. Der Kohlenwasserstoff, welcher sich im letzten Falle bildet, ist ein Gemisch von ungefähr gleichen Mengen Cyclohexadien und Cyclohexen. Der Kohlenwasserstoff aber, über dessen Eigenschaften<sup>1)</sup> wir berichtet haben, konnte nur eine analytisch nicht nachweisbare Menge von Cyclohexen enthalten haben. Um die Frage zu lösen, wie weit solche Beimischungen die Exaltationserscheinungen verdunkeln können, haben wir refraktometrische Messungen gemacht mit Gemengen des Kohlenwasserstoffs Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(1.3) von Klages<sup>2)</sup>, der ein großes optisches Inkrement besitzt, mit Dimethyl-(1.3)-cyclohexen<sup>3)</sup>. Die folgende Tabelle zeigt, daß die Ansicht von Harries und Splawa-Neyman nicht richtig ist.

% C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> im Gemisch	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Mol.-Ref. für 1.3-Dimethyl- cyclohexadien-(1.3) gefunden	Exaltation
0	1.4853	0.8368	37.04	1.01
9.93	1.4806	0.8337	36.86	0.83
20.72	1.4768	0.8307	36.72	0.69
48.48	1.4657	0.8215	36.41	0.38

Klages gibt für Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(1.3) die Mol.-Ref. zu 37.10 an. Eine Zusatz von Dimethyl-(1.3)-cyclohexen, sogar in einer Menge von beinahe 50%, ist nicht imstande, beim Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(1.3) die Exaltation soweit zu vermindern, daß sie unmerklich wird. Daraus erhellt, daß auch das Cyclohexadien-(1.3), aus 1.2-Dibromcyclohexan und Chinolin, für welches die konjugierte Stellung der Doppelbindungen durch Harries und von Splawa-Neyman bewiesen ist, wenn es wirklich Exaltation besäße, diese

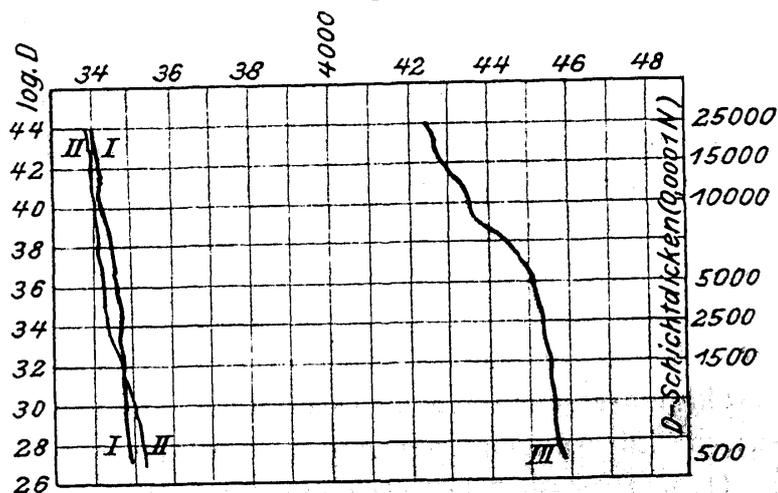
<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> B. 40, 2362 [1907].

<sup>3)</sup> B. 34, 3255 [1901].

selbst bei Anwesenheit ziemlich großer Mengen von Cyclohexen hervortreten lassen müßte. Somit kann die Abwesenheit der Exaltation auch beim individuellen Cyclohexadien-(1.3) als bewiesen angenommen werden. Die Reinheit unserer Cyclohexadiene ergibt sich auch aus dem Studium ihrer Absorptionsspectra. Beide Cyclohexadiene (Sdp. 80.5° und 85.5°) geben beinahe die gleiche, von der des Cyclohexens scharf verschiedene Absorption im Ultraviolett (Fig. 1).

Fig. 1.



- I. Dihydrobenzol-1.3, Sdp. 80.5°. II. Dihydrobenzol-1.4, Sdp. 85.5°.  
III. Tetrahydrobenzol, Sdp. 83.5°.

Die Anwesenheit irgendwie bedeutender Mengen von Cyclohexen würde sich durch diese Methode entdecken lassen. Wir halten den Zweifel von Harries über die Reinheit unseres Cyclohexadiens (80.5°) für unbegründet.

#### Brom-(1)-cyclohexen-(1).

Dieses ungesättigte Bromid wird, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von Chinolin auf (1.2)-Dibrom-cyclohexan als Nebenprodukt erhalten. Von Chinolin durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure befreit, getrocknet und destilliert, siedet es bei 164—166° unter gewöhnlichem Druck und bei 69° (35 mm).

$$d_4^{20} = 1.3901, n_D^{20} = 1.5134.$$

$C_6H_9Br$  (f) Mol.-Ref. Ber. 35.10. Gef. 34.84.

0.4540 g Subst.: 0.3332 g AgBr.

Ber. Br 49.65. Gef. Br 49.78.

Die Oxydation mit Permanganat (drei Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Bromid) verläuft sehr schnell. Als Oxydationsprodukt wurde Adipinsäure erhalten. Das Bromid addiert Brom in Chloroformlösung ziemlich langsam; die Addition wird von mäßiger Entwicklung