

**289. C. Harries: Zur Kenntnis des Dihydrotoluols**  
( $\Delta^{1,3}$ -Methyl-cyclohexadien).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 30. April 1908.)

Vor einigen Jahren habe ich gemeinschaftlich mit Ernest Atkinson<sup>1)</sup> ein Dihydrotoluol beschrieben, welches bei der trocknen Destillation des phosphorsauren 1.3-Diamino-1-methylcyclohexans entsteht. Bei der vorsichtig geleiteten Oxydation mit Permanganat bildet sich aus ihm dasselbe Dihydroxyketon wie aus dem Methylcyclohexanon. Daraus wurde gefolgert, daß in dem Dihydrotoluol als Hauptanteil das  $\Delta^{1,3}$ -Methyl-cyclohexadien enthalten ist.

Es sind nun eine Reihe von Untersuchungen über den Einfluß der konjugierten Doppelbindung auf die Molekular-Refraktion von Auwers<sup>2)</sup>, Brühl<sup>3)</sup> und Eykman<sup>4)</sup> mitgeteilt worden, aus denen hervorgeht, daß immer, wenn konjugierte Doppelbindungen bei Kohlenwasserstoffen nachweislich vorhanden sind, die gefundenen Werte der Molekular-Refraktion ein Inkrement, eine sogenannte Exaltation, gegenüber den theoretisch berechneten anzeigen. Ferner hat Klages<sup>5)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß die seinerzeit von uns beim Dihydrotoluol für die Molekular-Refraktion gefundenen Werte eine sehr genaue Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten aufweisen. Daher könne entweder das Dihydrotoluol nicht die ihm zugewiesene Formel eines  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadiens besitzen oder die Konstanten für spezifisches Gewicht und Brechungsindex seien nicht genau genug ermittelt worden.

Da ich diese Ausführungen als berechtigt anerkenne, habe ich das Dihydrotoluol von neuem dargestellt und die Messungen zunächst wiederholt.

Der Kohlenwasserstoff, den man bei der trocknen Destillation des phosphorsauren 1.3-Diamino-1-methylcyclohexans erhält, siedet über Natrium innerhalb weniger Grade von 108—112° unter 770 mm Druck. Beim Fraktionieren wurden 3 Tle. aufgefangen von 108—109.5°, 110—110.5°, 111—112°. Der mittlere Anteil bildet die Hauptmenge und liefert bei der Analyse Zahlen, die scharf auf die für die Formel  $C_7H_{10}$  berechneten Werte in Bestätigung der früheren Befunde stimmen. Alle drei Fraktionen zeigen den gleichen Brechungsindex an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 300 [1901]; **35**, 1171 [1902].

<sup>2)</sup> Auwers, Ann. d. Chem. **352**, 258 [1907].

<sup>3)</sup> Brühl, diese Berichte **40**, 878, 1153 [1907].

<sup>4)</sup> Eykman, diese Berichte **22**, 2736 [1889]; **23**, 855 [1890].

<sup>5)</sup> A. Klages, diese Berichte **41**, 2362 [1908].

Die neuen Konstanten sind:

$$d_4^{20} = 0.8354. \quad n_D^{20} = 1.47628.$$

Mol.-Ref. Ber. 31.43. Gef. 31.72.

Es läßt sich demnach in der Tat ein Inkrement (0.29) konstatieren. Früher ist das spezifische Gewicht nicht genau genug ermittelt worden. Die ältere Messung hatte folgende Werte ergeben:

$$d_{18} = 0.8478. \quad n_D^{18} = 1.47887.$$

Mol.-Ref. Ber. 31.43. Gef. 31.44.

Indessen erscheint das Inkrement im Vergleich zu den Befunden bei anderen Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen nur gering. Aus diesem Grunde hielt ich es für möglich, daß in dem Dihydrotoluol weniger von dem  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien enthalten sei, als ich bisher annahm und vielmehr ein anderes Isomeres mit nicht konjugierten Doppelbindungen den Hauptbestandteil darin ausmache. Denn da die früheren Oxydationsversuche sich nicht quantitativ durchführen ließen, konnten bisher keine genauen Rückschlüsse auf den Gehalt des Dihydrotoluols an  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien gezogen werden. Ich habe infolgedessen von neuem die Zusammensetzung des Dihydrotoluols festzustellen versucht und dabei gefunden, daß es mindestens zu 70 % aus einem Kohlenwasserstoff besteht, der die konjugierte Doppelbindung besitzt, und soviel hatte ich auch früher angenommen. Es geht dies einmal aus seinem Verhalten bei der Bromierung, sodann bei der Ozonisierung hervor, deren Resultate annähernd übereinstimmen. Die Konstanten für das reine  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien bedürfen also einer Korrektur, die, wenn sie auch nicht erheblich sein dürfte, doch immerhin die Werte der Molekular-Refraktion zugunsten des Inkrements beeinflussen könnte.

Bromierung des Dihydrotoluols. 3 g Kohlenwasserstoff werden in Eisessig gelöst, und so lange mit Brom-Eisessig versetzt, bis die gelbe Farbe des Broms stehen bleibt. Durch Wasser läßt sich dann ein dickes Öl ausscheiden, welches in Äther aufgenommen und mit Wasser und Natriumbicarbonat durchgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden kann. Das Öl ist zuerst hellgelb, wird aber bald dunkel und verharzt nach mehrtägigem Stehen unter Abgabe von Bromwasserstoff.

0.3785 g Sbst.: 0.5934 g AgBr.

|                   |               |   |                |
|-------------------|---------------|---|----------------|
| $C_7H_{10}Br_2$ . | Ber. Br 63.0. | } | Gef. Br 66.72. |
| $C_7H_{10}Br_4$ . | » » 77.3.     |   |                |

Nach den Erfahrungen, die man über die Bromierung von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen gemacht hat, war zu erwarten, daß das  $\Delta^{1,3}$ -Methylcyclohexadien nur zwei Atome Brom unter Bildung eines Dibromids addieren würde. Nun hat aber die Analyse einen Gehalt von 3.72 % Brom mehr, als sich für die Formel  $C_7H_{10}Br_2$  berechnet, ergeben.

Hieraus läßt sich folgern, daß außer diesem Produkt noch ein Isomeres mit nicht benachbarten Doppelbindungen zugegen ist, welches 4 Atome Brom addiert. Dann läßt sich berechnen, daß 75.6%  $C_7H_{10}Br_2$  und 24.4%  $C_7H_{10}Br_4$  vorhanden sind. Hiernach ist der Gehalt des Dihydrotoluols an  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien 75%.

Ozonisierung des Dihydrotoluols. 6 g Dihydrotoluol werden in 100 ccm Hexan gelöst und solange mit Ozon behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit Brom nicht mehr entfärbt. Dazu sind etwa 4—5 Stunden notwendig. Das ausgeschiedene gallertartige Produkt wird von allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Essigester, nicht aufgenommen, zeigt aber alle charakteristischen Ozonid-Eigenschaften an.

Zur Analyse wurde es wiederholt mit Hexan, dann mit Äther<sup>1)</sup> gewaschen und darauf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0 1264 g Sbst.: 0.2510 g  $CO_2$ , 0.0754 g  $H_2O$ .

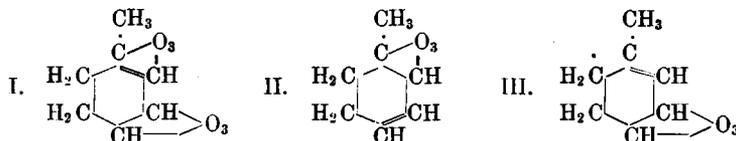
$C_7H_{10}O_3$ . Ber. C 59.10, H 7.00.

$C_7H_{10}O_6$ . » » 44.20, » 5.20.

Gef. » 54.14, » 6.67.

Bei der Ozonisierung in anderen Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, erhält man die gleichen Resultate. Wenn man nun annimmt, daß die gefundenen Werte auf ein Gemenge von  $C_7H_{10}O_3$  und  $C_7H_{10}O_6$  hindeuten, so ergibt sich, daß ca. 68%  $C_7H_{10}O_3$  und ca. 32%  $C_7H_{10}O_6$  vorhanden sind. Das Dihydrotoluol unterscheidet sich von anderen cyclischen Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen im Verhalten gegen Ozon scharf, denn diese haben bisher immer auf Diozonide genau stimmende Werte geliefert. Es liefert also ein Gemisch von einem Monozonid und einem Diozonid, das Monozonid gehört analog wie das Dibromid dem  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien an, das Diozonid dem Isomeren.

Mit dieser Anschauung stehen die Ergebnisse der Untersuchung über das Verhalten des Dihydrotoluolozonids beim Erhitzen mit Wasser in Einklang. Wäre ein normales Diozonid der Formel I entstanden, so hätte man



Lävulinaldehyd erhalten müssen, der sich quantitativ gut bestimmen läßt. Aus einem Monozonid der Formel II oder III muß aber ein ungesättigter Ketoaldehyd entstehen, der außerordentlich zersetzlich sein wird und den man deshalb nicht isolieren kann.

Das Ozonid läßt sich beim Kochen mit Wasser nur sehr schwer zersetzen. Ein großer Teil verharzt dabei. Durch Wasserdampf kann aus der Lösung eine geringe Menge eines flüchtigen Aldehyds, der Fehlingsche

<sup>1)</sup> Dampft man den zum Waschen gebrauchten Äther ein, so resultiert eine kleine Menge eines Sirups von Ozonid-Eigenschaften, der bei der Analyse Zahlen ergibt, die wesentlich näher an  $C_7H_{10}O_6$  liegen.

Lösung reduziert und die Pyrrolprobe anzeigt, übergetrieben werden. Da das daraus bereitete Phenylhydrazon sich aber nicht umkrystallisieren ließ, so konnte nicht festgestellt werden, ob Succindialdehyd oder Lävulinaldehyd vorlag. Doch sprechen einige Befunde für den letzteren.

Hrn. Dr. H. Neresheimer danke ich für seine Unterstützung bei dieser Untersuchung.

**290. C. Harries und Ludwig Tank:  
Über die Aufspaltung des Cyclopentens zum Halbaldehyd der  
Glutarsäure bezw. zum Glutardialdehyd.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

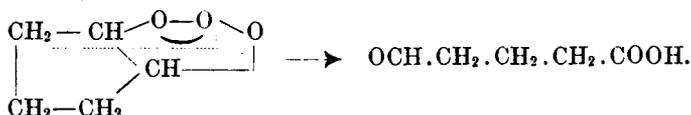
(Eingegangen am 30. April 1908.)

Man kann die verschiedenen Ringsysteme in Bezug auf ihre Beständigkeit gegen Ozon vergleichen, wenn man die Zersetzungsprodukte ihrer Ozonide mit Wasser quantitativ bestimmt und hierbei die Geschwindigkeit des Verlaufs der Spaltung messend verfolgt.

Die Resultate dieser Messungen sollen später im Zusammenhange mitgeteilt werden. Soviel sei schon jetzt vorausgeschickt, daß sich Cyclopenten und Cyclohexen<sup>1)</sup> recht verschieden verhalten, obwohl man nach der Baeyerschen Spannungstheorie gerade bei diesen Kohlenwasserstoffen große Übereinstimmung erwarten sollte.

Cyclohexen besitzt mehr Verwandtschaft zum Cyclohepten als zum Cyclopenten, worauf übrigens Willstätter<sup>2)</sup> schon früher, von ganz anderen Beobachtungen ausgehend, aufmerksam gemacht hat.

Das Cyclopenten liefert ein Ozonid normaler Zusammensetzung  $C_5H_8O_5$ , welches von den üblichen organischen Solvenzien leicht aufgenommen wird und sich von Wasser wie ein aliphatisches Ozonid glatt spalten läßt. Hierbei entsteht neben Glutardialdehyd und Glutarsäure hauptsächlich der Halbaldehyd der Glutarsäure. Diese Spaltung erklärt sich in einfacher Weise:



Vom Cyclopenten-ozonid verschieden verhalten sich das Cyclohexen-ozonid<sup>3)</sup> und das Cyclohepten-ozonid, welche ihrerseits in vielen

<sup>1)</sup> Harries und Neresheimer, diese Berichte **39**, 2846 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 1975 [1905].

<sup>3)</sup> loc. cit.