

307. K. Auwers: Bemerkung über das optische Verhalten von Cyclohexadien-Derivaten.

(Eingeg. am 12. Mai 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich an dem Beispiel der Dihydrocymole oder Menthadiene gezeigt, daß man auf Grund der namentlich von Brühl festgestellten Regelmäßigkeiten aus dem optischen Verhalten dieser Körper vielfach noch weiter gehende Schlüsse auf deren Konstitution ziehen kann, als dies in der Regel geschieht. Namentlich kam die gegenseitige Lage der Doppelbindungen in diesen Molekülen meist in unzweideutiger Weise zum Ausdruck, da ein System konjugierter Doppelbindungen sich regelmäßig durch eine Exaltation der Molrefraktion zu erkennen gab. Zweifelhaft blieben in dieser Hinsicht nur die beiden Phellandrene²⁾.

Inzwischen hat J. W. Brühl³⁾ einen dankenswerten Überblick über die von ihm und anderen Forschern auf diesem Gebiete festgestellten Regelmäßigkeiten gegeben. Als »zweites Grundgesetz« stellt er dabei folgende Regel auf: »Verbindungen, in welchen direkt an einander stoßende, »konjugierte«, ungesättigte Gruppen enthalten sind, ergeben »Exaltationen« in Bezug auf Molrefraktion und in noch stärkerem Grade in Bezug auf Moldispersion.«

Während sich diese Regel bei den in der ersten dieser Mitteilungen beschriebenen Körpern vortrefflich bewährte und zur Konstitutionsbestimmung benutzt werden konnte, ergaben sich beim Dihydroxylool und dessen Carbonsäure — vergl. die zweite Abhandlung — Schwierigkeiten, die zwar z. T. beseitigt werden konnten, denen man aber auch in den Arbeiten anderer Forscher begegnet.

Die in der Literatur vorliegenden Angaben erwecken nämlich den Anschein, als ob bei den einfacheren Cyclohexadienen jene Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten nicht beständen.

Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung solcher Dihydrobenzole, für die man Formeln mit konjugierten Doppelbindungen angenommen hat, und füge die Werte für deren Molrefraktion und -dispersion bei, soweit sie aus den mitgeteilten Bestimmungen der physikalischen Konstanten berechnet werden konnten.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3753 [1906].

²⁾ Ganz neuerdings hat Wallach (Ann. d. Chem. 359, 283 [1908]) an einem Präparat synthetischen α -Phellandrens, entsprechend dessen Formel, eine zwar kleine, aber deutliche Exaltation — $M_D = 45.61$, statt ber. 45.24 — beobachtet.

³⁾ Diese Berichte 40, 878, 1153 [1907].

		M _z		M _D		M _γ -M _z	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Cyclohexadien-(1.3) ¹⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	26.69	26.37	—	—	1.10	1.03
1-Methyl-cyclohexadien-(1.3) ²⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	—	—	31.43	31.44	—	—
1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.4) ³⁾	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH}-\text{CH} \end{array}$	—	—	36.03	35.91	—	—
1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3) ⁴⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \end{array}$	35.82	36.83	36.03	37.10	1.20	1.64
1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(4.6) ⁵⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array}$	—	—	36.03	36.30	—	—
1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3) ⁶⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	35.82	36.64	36.03	36.92	1.20	1.71

Wie man sieht, weisen nach den bisherigen Beobachtungen nur zwei von jenen Kohlenwasserstoffen eine Exaltation auf; in den anderen Fällen stimmen dagegen die gefundenen und die berechneten Werte sehr nahe überein⁷⁾.

Wenn auch die Konstitution des einen oder des anderen dieser Körper bei der bekannten stark ausgeprägten Umlagerungsfähigkeit derartiger Substanzen noch zweifelhaft erscheint, so ist doch die Annahme, daß allen jenen optisch normalen Verbindungen andere Strukturformeln zukommen, wenig wahrscheinlich.

Es bleibt also nur die Frage, ob bei diesen Kohlenwasserstoffen die Regeln über optische Exaltation eine Ausnahme erleiden, oder ob die Bestimmungen trotz technisch vollkommener Ausführung nicht einwandfrei sind.

In dieser Hinsicht möchte ich einen Umstand hervorheben, dessen störenden Einfluß ich besonders bei der Untersuchung jenes Dihydro-

¹⁾ W. H. Perkin sen., Journ. Chem. Soc. **85**, 1417 [1904].

²⁾ Harries und Atkinson, diese Berichte **35**, 1173 [1902].

³⁾ Crossley und Sneur, Journ. Chem. Soc. **81**, 821 [1902].

⁴⁾ Klages, diese Berichte **40**, 2362 [1907].

⁵⁾ Harries und Antoni, a. a. O., S. 114.

⁶⁾ Siehe die vorausgehende Mitteilung.

⁷⁾ Auch die soeben von Crossley und Renouf (Journ. Chem. Soc. **93**, 645 [1908]) veröffentlichten Bestimmungen an einem Gemisch von $\Delta^{2.4}$ - und $\Delta^{2.5}$ -1.1-Dimethyl-cyclohexadien haben normale Werte geliefert.

p-xylols näher kennen gelernt habe. Bereits vor 20 Jahren hat Brühl¹⁾ in ausführlicher Weise die Veränderungen dargelegt, die eine Verbindung in optischer Beziehung durch Polymerisation erleidet, und hat auch später gelegentlich den Gegenstand gestreift²⁾. Nun verändern sich bekanntlich viele ungesättigte Körper, vornehmlich durch Polymerisation und Oxydation, beim Anbewahren mehr oder weniger rasch. Wenn auch hierauf bei der Bestimmung physikalischer Konstanten meist Rücksicht genommen wird, so mag doch nicht selten die Geschwindigkeit und Bedeutung dieser Umwandlungen unterschätzt werden. Es wurde in der vorhergehenden Arbeit hervorgehoben, daß nur bei ganz frischen Präparaten des Dihydro-*p*-xylols eine Exaltation in der Molrefraktion beobachtet wurde. Als Gegenstück seien hier die völlig normalen Werte aufgeführt, die bei der Untersuchung eines 1—2 Tage alten Präparats erhalten wurden, das, abgesehen von dem bereits erhöhten spezifischen Gewicht — $d_4^{20} = 0.841$ statt 0.830 — kaum eine Veränderung erkennen ließ.

	M_a	M_D
Ber. für C_8H_{12}	35.82	36.03
Gef.	35.99	36.26

Nach dieser und ähnlichen Erfahrungen erscheint es sehr wohl möglich, daß jene Körper, die zum größten Teil als sehr leicht veränderliche Substanzen von den Autoren beschrieben werden, trotz anscheinender Reinheit nicht mehr völlig unverändert waren, als sie zur Untersuchung gelangten, und hierauf die den sonst beobachteten Regelmäßigkeiten widersprechenden Werte der optischen Konstanten zurückzuführen sind³⁾.

Über die Richtigkeit dieser Vermutung kann nur eine experimentelle Nachprüfung entscheiden; auch muß erwähnt werden, daß im Gegensatz zu den meisten einfacheren Dihydrobenzolen das 1-Methyl-cyclohexadien-(1.3) von Harries nach der Angabe seines Entdeckers beliebig lange haltbar sein soll, mithin auf diese Verbindung jene Ausführungen nicht zutreffen würden⁴⁾.

¹⁾ Ztschr. phys. Chem. 1, 307 [1887].

²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 40, 896 Anm. [1907].

³⁾ Vielleicht erklärt sich hieraus auch das von Wallach (Ann. d. Chem. 159, 281 [1908]) mit Recht als auffallend bezeichnete optische Verhalten des β^2 -Isopropylhexenons, da dieser Körper nach Wallachs Beschreibung ungewöhnlich empfindlich ist.

⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Soeben (Heft 8, S. 1699) veröffentlicht Harries eine neue Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs. Die Molrefraktion M_D wurde etwas höher als früher gefunden, nämlich zu 31.72, statt früher 31.44, doch erscheint auch dieser neue Wert auffallend niedrig. Wie

Wie dem auch sei, jedenfalls hat die optische Untersuchung und die Bestimmung der Dichte veränderlicher ungesättigter Verbindungen, wenn irgend möglich, unmittelbar nach der Darstellung zu erfolgen, oder es muß zum mindesten, wenn beispielsweise die Untersuchung erst später am dritten Ort vorgenommen werden kann, durch fraktionierte Destillation ein Produkt hergestellt werden, das in Siedepunkt und Dichte mit dem ursprünglichen Präparat übereinstimmt. Nur Bestimmungen an solchen Präparaten können unbedenklich zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten benutzt werden. Eine Revision mancher Angaben unter diesem Gesichtspunkt wäre sehr erwünscht.

Während, wie gezeigt, das optische Verhalten des $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*p*-xylols bei genauer Untersuchung den Brühlischen Regeln entsprach, konnte trotz vieler Bemühungen das Gleiche für den Methylester der von Hessenland und mir dargestellten Dihydro-*p*-xylylsäure vorläufig noch nicht festgestellt werden.

Die Bildungsweise dieser Säure und ihre leichte Umwandlung in das $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*p*-xylol lassen nicht daran zweifeln, daß sich auch in ihrem Molekül die beiden Doppelbindungen in konjugierter Lage befinden. Auch steht damit im Einklang, daß die Säure nur zwei Atome Brom anzulagern vermag, wenn auch auf diesen Umstand nicht allzu großes Gewicht gelegt werden darf. Es war daher zu erwarten, daß der Methylester dieser 1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2) die übliche Exaltation in Molrefraktion und -dispersion aufweisen würde. Statt dessen wurden völlig normale Werte für die Refraktion und nur wenig erhöhte für die Dispersion erhalten, auch dann, als ein neues Präparat (III) unmittelbar nach der Darstellung untersucht wurde, von beginnender Polymerisation also noch keine Rede sein konnte.

	M_x	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2 \cdot \frac{1}{2}$	46.75	47.11	—	—	1.45
Gef. I.	46.49	46.76	47.47	48.05	1.56
» II.	46.69	46.93	47.61	48.21	1.52
» III.	46.64	46.94	47.64	48.27	1.63

Die Aufklärung dieses Widerspruchs muß weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Greifswald, Chemisches Institut.

weit dieser Befund auf die Beschaffenheit des Präparates zurückzuführen ist, das eine Beimengung von etwa 30% eines isomeren Kohlenwasserstoffs enthielt, muß dahingestellt bleiben.
