

Der Zerfall der dimolekularen farblosen Nitrosoverbindungen in einfache gefärbte Moleküle, wie er von Piloty¹⁾ nachgewiesen und besonders von J. Schmidt²⁾ in zahlreichen Fällen eingehend studiert wurde, dient hier als analoges Beispiel. Besonders typisch ist hierfür das farblose, von Bamberger³⁾ untersuchte tertiäre Nitrosobutan, das beim Lösen zunächst farblose Doppelmolekeln bildet, die dann nach einigen Minuten in blau gefärbte einfache Molekeln zerfallen.

Für die Annahme eines Gleichgewichtszustandes ähnlich dem des Stickstoffdioxyds $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ergeben aber die äußerst sorgfältigen und zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen Gombergs⁴⁾ gar keine Anhaltspunkte. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchen übersteigen den Betrag, der sich als Abweichung vom doppelten Molekulargewicht infolge der nachgewiesenermaßen nur in kleinem Betrage stattfindenden Dissoziation ergeben würde. Die auffallend niedrigen Werte in Naphthalinlösung schreibt Gomberg wohl mit Recht einer teilweisen Zersetzung bei der hohen Temperatur zu.

Ich beabsichtige auch nach dieser Richtung hin Versuche anzustellen. Einen Entscheid auf Grund experimenteller Ergebnisse über die Formulierung zu fällen, ist jetzt noch unmöglich, besonders auch deswegen, weil die Existenzmöglichkeit eines beständigen Hexaphenyläthans diese Ansichten beträchtlich modifizieren müßte.

419. N. Zelinsky und A. Gorsky:

Zur Kenntnis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols.

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908.)

Dem Studium dieser wichtigen Kohlenwasserstoffe sind bereits einige Arbeiten gewidmet worden. Dihydrobenzol wurde zum erstenmal von v. Baeyer⁵⁾ mittels Chinolin aus *p*-Dibromhexamethylen dargestellt; dies Präparat siedete bei 84—86° (korr.). Ferner hat Markownikoff⁶⁾ für die beiden möglichen Dihydrobenzole, welche

¹⁾ Diese Berichte **31**, 220, 456 [1898]; **34**, 1867 [1901]; **35**, 3114, 3116 [1902].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2323, 2336, 2727 [1902].

³⁾ Diese Berichte **36**, 687 [1903], siehe auch **34**, 3877 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 2041 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte **25**, 1840 [1892]; Ann. d. Chem. **278**, 95.

⁶⁾ Ann. d. Chem. **302**, 30 [1898].

er aus den Dichloriden des Naphtha-Hexamethylens mittels Chinolin erhalten hat, die Siedetemperatur 83—86° gefunden. Forteys¹⁾ Kohlenwasserstoff, der sich bei der Einwirkung von Chinolin auf Dichlorhexamethylen bildete, siedet bei 81—82°. Angaben über zwei Dihydrobenzole finden wir ferner bei Harries und Antoni²⁾. Sie wurden bei der trocknen Destillation der Phosphate von 1.3- bzw. 1.4-Diaminohexamethylenen erhalten und siedend beide bei 81.5° (korr.). Aus *o*-Dibromhexamethylen mittels Chinolin hat Crossley³⁾ ein Dihydrobenzol mit dem Sdp. 81.5—82° (767 mm) erhalten. Nur bei letztgenanntem Forscher begegnen wir einem triftigen Beweise, daß sein Dihydrobenzol einen individuellen Kohlenwasserstoff mit bestimmter Lage der Doppelbindungen ($\Delta^{1,3}$) vorstelle.

Im Laufe der letzten Jahre hat sich auch in unserem Laboratorium unter anderem ebenfalls Material angesammelt, das sich auf die beiden Dihydrobenzole und eines der Dihydrotoluole bezieht, und das wir jetzt mitteilen wegen des Interesses, welches gegenwärtig die optischen Eigenschaften der Cyclohexadien-Derivate im Zusammenhange mit ihrer Konstitution darbieten. Auch haben wir uns überzeugt, das die isomeren Dihydrobenzole sich von einander durch ihre Siedetemperaturen scharf unterscheiden.

Dihydrobenzol aus *p*-Dibrom-hexamethylen.
Cyclohexadien-(1.4).

Wir haben zur Reaktion mit Chinolin ausschließlich die *trans*-Form des *p*-Dibromhexamethylens (Schmp. 114°) genommen und erhielten in guter Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, der nach dem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Trocknen über Natrium konstant innerhalb eines Grades siedete. Nach zweimaliger Destillation konnte der Kochpunkt 85.5° (korr.) festgestellt werden. Der Kohlenwasserstoff erstarrt nicht bei —20°. In einem zugeschmolzenen Gefäße in trockenem Zustande bleibt er jahrelang unverändert.

0.1515 g Subst.: 0.4988 g CO₂, 0.1365 g H₂O.

C₈H₈. Ber. C 89.91, H 10.09.

Gef. » 89.80, » 10.19.

Für diesen Kohlenwasserstoff gibt v. Baeyer⁴⁾ die Siedetemperatur 84—86° (korr.) an. Für ein frisch destilliertes Präparat haben wir folgende Konstanten ermittelt:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 945 [1893]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 328, 93, 105 [1903].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 1470 [1904].

³⁾ l. c. Wir teilen unsere Analyse mit, da für den von v. Baeyer dargestellten Kohlenwasserstoff keine angegeben wurde. Auch fehlen solche bei dem Dihydrobenzol mit dem Sdp. 83—86°, welches Markownikoff aus den erwähnten Dichloriden gewonnen hat.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8471 \\ d_4^{15} = 0.8519 \\ n_D^{20} = 1.4729 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 26.50. \\ \text{Ber. für } C_6H_8 \frac{1}{2} = 26.83. \end{array}$$

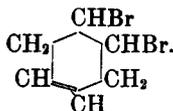
Brühl¹⁾ gibt für das Baeyersche Präparat dieselbe Mol.-Refr. (26.51) an. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das optische Verhalten dieses Dihydrobenzols eine ziemlich große Erniedrigung der Mol.-Refr. (0.3), eben dieselbe, die wir auch bei Benzol antreffen, vorstellt. Wir haben die früheren Bestimmungen für Benzol wiederholt und seine Mol.-Refr. zu 26.11 gefunden. Brühl²⁾ gibt 26.13 an, während die Theorie 26.43 fordert. Die diesbezügliche Ähnlichkeit zwischen Benzol und Dihydrobenzol kann schwerlich auf einem Zufall beruhen.

Von chemischer Seite zeichnet sich dieses Dihydrobenzol durch seine besondere Neigung zur Bildung des Tetrabromids aus. Schon lange bevor das erste Brommolekül in Chloroformlösung ganz zugegeben ist, wird das Auftreten des Tetrabromids mit dem Schmp. 188° (korr.) beobachtet, gleichzeitig damit entsteht auch ein flüssiges Produkt, das sich als Dibromid erwies. Es siedete bei ca. 105° unter 15 mm und stellt ein farbloses Öl mit schwach ätzendem Geruch vor.

0.2779 g Sbst.: 0.4340 g AgBr.

$C_6H_8Br_2$. Ber. Br 66.64. Gef. Br 66.46.

Das diesem Dihydrobenzol entsprechende Dibromid ist noch nicht beschrieben worden. Im Schnee-Salzgemisch erstarrt es ganz zu einer krystallinischen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur bis auf eine geringe Masse Krystalle wieder auftaut; auf einem Tonteller abgepreßt, schmelzen sie bei 95°. Das von uns dargestellte Dibromid stellt die Zwischenstufe vom Dihydrobenzol zum Tetrabromid vor, da es bei Zugabe des zweiten Brommoleküls, welches langsamer reagiert, in das Tetrabromid mit dem Schmp. 188° (korr.) umgewandelt wird. Unser Dibromid kann nur folgende Konstitution haben:



Dihydrobenzol aus *o*-Dibromhexamethylen.
Cyclohexadien-(1.3).

Das andere von uns dargestellte Dihydrobenzol erhielten wir bei Einwirkung von Chinolin auf *o*-Dibromhexamethylen mit dem Sdp. 96° bei 12 mm. Aus 40 g des letzteren entstanden 13 g des mit ver-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1066 [1894].

²⁾ l. c.

dünnter Schwefelsäure gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Kohlenwasserstoffs (anstatt 13.2 g), der fast ohne Rest zwischen 80—81° übergang. Bei nochmaliger Destillation über Natrium siedete er sehr konstant bis zum letzten Tropfen bei 80.5° (korr.). Bleibt flüssig beim Abkühlen bis —20°.

0.1189 g Sbst.: 0.3917 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

C₆H₈. Ber. C 89.91, H 10.09.

Gef. » 89.86, » 10.24.

Der von uns ermittelte Siedepunkt liegt etwas niedriger, als Crossley¹⁾ angibt. Übrigens stimmt auch das spezifische Gewicht nicht mit dem von ihm angegebenen ($d_4^{15.4} = 0.8366$) überein. Wir fanden:

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15} = 0.8423 \\ d_4^{20} = 0.8376 \\ n_D^{20} = 1.4700 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 26.66. \\ \text{Ber. für } C_6H_8 \sqrt{2} = 26.83. \end{array}$$

Gerade für diesen Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution Crossley festgestellt hat ($\Delta^{1.3}$), sollte man ein optisches Inkrement erwarten, eine optische Exaltation, da eben dieser Kohlenwasserstoff konjugierte Doppelbindungen enthält. Ein derartiges Refraktionsinkrement wird an diesem Präparat aber nicht beobachtet. Nebenbei wollen wir hervorheben, daß alle unsere Bestimmungen mit frisch destillierten, vollkommen trocknen und analysenreinen Präparaten ausgeführt wurden.

In hohem Maß kennzeichnend für dieses Dihydrobenzol ($\Delta^{1.3}$) ist sein Verhalten zu Brom. Nur das erste Brommolekül wird leicht addiert, dagegen färbt der geringste Überschuß über diese Brommenge den Kohlenwasserstoff auf lange. Nach dem Abdampfen des Chloroforms scheiden sich mit Öl nur wenig verunreinigte Krystalle mit dem Schmp. 99—100° (nach Krystallisation aus Ligroin) aus. Crossley gibt für sein (wahrscheinlich dasselbe) Dibromid den Schmp. 108—109° an und hält es für identisch mit dem von ihm früher beschriebenen²⁾ (Schmp. 104.5°). Wir haben uns durch die Analyse überzeugt, daß ein Dibromid vorliege.

0.2670 g Sbst.: 0.4168 g AgBr.

C₆H₈Br₂. Ber. Br 66.64. Gef. Br 66.63.

Bei Einwirkung von nur einem Brommolekül entsteht aus Cyclohexadien-(1.3) ausschließlich das Dibromid, hierin unterscheidet sich

¹⁾ l. c.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 83, 505 [1903]. Letzteres wurde aus einem nicht ganz einheitlichen Dihydrobenzol, zu dessen Darstellung Dihydroresorcin gedient hat, erhalten.

dieses Dihydrobenzol (80.5°) von seinem höher siedenden Isomeren (85.5°). Wenn man das niedriger siedende Dihydrobenzol in leichtem Ligroin aufgelöst mit etwas mehr als einem Brommolekül unter Abkühlung bearbeitet und die gefärbte Lösung einige Zeit stehen läßt, so erscheinen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels neben der Ölsubstanz Krystalle. Abgepreßt und aus heißem Ligroin umkrystallisiert, schmelzen sie bei 140—141° (korr.). Sie stellen gut ausgebildete, prismatische Polyeder vor. Die Analyse ließ sie als Tetrabromid erkennen.

0.2190 g Sbst.: 0.4100 g AgBr.

$C_6H_8Br_4$. Ber. Br 79.98. Gef. Br 79.67.

Das flüssige Öl wurde im Vakuum destilliert (Siedepunkt ca. 105° bei 14 mm) und erwies sich als Dibromid:

0.1957 g Sbst.: 0.3051 g AgBr.

$C_6H_8Br_2$. Ber. Br 66.64. Gef. Br 66.35.

Dieses Dibromid scheidet nach einiger Zeit teilweise Krystalle aus, welche abgepreßt den Schmp. 102—104° zeigten.

Um zu entscheiden, ob das betreffende ölige, krystallhaltige Dibromid bei Bromüberschuß in das Tetrabromid mit dem Schmp. 140—141° überzugehen vermag, haben wir es mit der theoretischen Menge Brom (1 Mol.) in Chloroformlösung behandelt. Noch am nächsten Tage blieb diese gefärbt. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde das zurückgebliebene Öl, da es keine Krystalle ausgeschieden hatte, im Vakuum destilliert und dann analysiert.

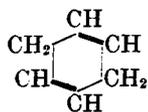
0.3783 g Sbst.: 0.6033 g AgBr.

$C_6H_8Br_2$. Ber. Br 66.64. Gef. Br 67.89.

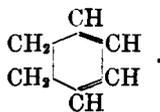
Es hat sich also kein Tetrabromid gebildet.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen folgt, daß die von uns erhaltenen isomeren Cyclohexadiene auf ganz bestimmte Weise sich von einander unterscheiden. Für jedes ist nicht nur ein besonderes Tetrabromid, sondern, wie es scheint, auch besondere Dibromide eigentümlich, und durch dieses Verhalten können sie genügend scharf charakterisiert werden. Harries und auch Markownikoff erwähnen in ihren oben zitierten Arbeiten ein flüssiges Tetrabromid, ohne jedoch Belege dafür zu geben. Ein solches Tetrabromid haben wir nicht aufgefunden. Ferner sieht Harries in seinen Beobachtungen eine Bestätigung der Ansichten von Markownikoff bezüglich der Konstitution der Dihydrobenzole. Denselben gemäß sollte das feste Tetrabromid (Schmp. 184—185°) dem Cyclohexadien-(1.3), das flüssige(?) dagegen dem Cyclohexadien-(1.4) entsprechen. Crossleys Arbeit, sowie unsere die beiden isomeren Dihydrobenzole betreffenden Versuche stimmen mit dieser Ansicht nicht überein, nötigen vielmehr, das Umgekehrte anzunehmen. Somit muß die für diese Kohlen-

wasserstoffe von den erwähnten Forschern aufgestellte Auffassung zurückgewiesen und durch folgende ersetzt werden:



I. Sdp. 85.5°



II. Sdp. 80.5°

Dem Kohlenwasserstoff I (1.4) mit dem Sdp. 85.5° entspricht das Tetrabromid mit dem Schmp. 188°, dem unter II (1.3) mit dem Sdp. 80.5° dagegen das Tetrabromid mit dem Schmp. 140—141°.

Die colorimetrischen Reaktionen unserer Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich scharf. Ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs I gibt mit einem gekühlten Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol (1 : 1) die zuerst von v. Baeyer beobachtete violettstichig rote Färbung. Der Kohlenstoff II gibt unter denselben Bedingungen eine violettstichig tiefblaue Färbung. Dieser Unterschied in der Färbung ist für die beiden Kohlenwasserstoffe so kennzeichnend, daß man darauf Schlüsse bezüglich der chemischen Natur derselben gründen kann, wenn man Präparate von genügend einheitlichem Zustande unter der Hand hat. Noch einen Unterschied dieser Dihydrobenzole möchten wir erwähnen. Bereits Crossley hat beobachtet, daß sein Kohlenwasserstoff (81.5—82°) sich mit Salpetersäure veilchenblau färbt. Wenn man einige Tropfen des Dihydrobenzols-(1.3) vom Sdp. 80.5° mit 0.5 ccm Salpetersäure (1.4) übergießt und umschüttelt, so entsteht allmählich eine indigoblaue färbende Substanz, die sich in dem überschüssigen Kohlenwasserstoff auflöst und ihm eine dunkelblaue Nuance mitteilt. Nach einiger Zeit verschwindet diese Färbung. Dihydrobenzol-(1.4) mit dem Sdp. 85.5° gibt eine derartige Reaktion mit Salpetersäure nicht, sondern wird davon sogleich sehr heftig oxydiert. Auch in dieser Beziehung also unterscheidet sich der letztere Kohlenwasserstoff von dem ersteren, indem er der Oxydation einen deutlich geringeren Widerstand entgegensetzt.

Optisch aktives Dihydrotoluol.

Methyl-(1)-cyclohexadien-(2.4).

Im Zusammenhange mit Arbeiten des einen von uns ¹⁾ über optisch-aktive Kohlenwasserstoffe der Cyclohexen- und Cyclopentenreihe, in denen hervorgehoben wurde, daß die optische Aktivität der cyclischen Kohlenwasserstoffe durch Doppelbindungen stark gesteigert wird, war es interessant, in dieser Hinsicht irgend einen Kohlenwasserstoff mit

¹⁾ Diese Berichte 35, 2488 [1902].

zwei konjugierten oder isolierten Doppelbindungen zu studieren. Zu diesem Zwecke gingen wir von dem Dibromid des Methyl-(1)-cyclohexens-(3)¹⁾ aus.

Die Abspaltung der Elemente des Bromwasserstoffs erzielten wir auf zweierlei Art: mit Chinolin und mit Ätzkali. In ersterem Falle wurde in guter Ausbeute ein Kohlenwasserstoff erhalten, der nach der üblichen Reinigung und Fraktionierung über Natrium in der Hauptmenge zwischen 105.5—106° (korr.) überging. Höher siedende Anteile haben sich nicht gebildet.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15} = 0.8324 \\ d_4^{20} = 0.8274 \\ n_D^{20} = 1.4680 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 31.61. \\ \text{Ber. für } C_7H_{10} \left| \bar{\nu} \right. = 31.43. \end{array}$$

$$\alpha_D = 30.13^\circ (l = 1 \text{ dem}); [\alpha]_D = 36.42^\circ.$$

Die im Vergleich mit dem als Ausgangspunkt benutzten Methyl-(1)-cyclohexen-(3) ($\alpha_D = 85.30$) geringe optische Drehung des erhaltenen Kohlenwasserstoffs nötigte uns, die Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei verhältnismäßig niedrigerer Temperatur vorzunehmen. Aus 70 g Dibromid wurden durch 5-stündiges Erhitzen auf 130° in zugeschmolzenen Röhren nach dem Fraktionieren nur 2 g Kohlenwasserstoff mit der Siedetemperatur 105—106° (korr.) erhalten. Als Hauptprodukt der Reaktion entstand Methyl-äthoxy-cyclohexen mit dem Sdp. 169° (750 mm)

0.1048 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.1023 g H₂O.

C₇H₁₀. Ber. C 89.26, H 10.74.
Gef. » 89.02, » 10.93.

Die physikalischen Konstanten dieses Dihydrotoluols waren vollkommen identisch mit den oben mitgeteilten, nur die Drehung erwies sich etwas stärker und zwar $\alpha_D = 57.48^\circ$. Wir haben uns durch einen neuen Versuch überzeugt, daß längeres Erhitzen des Dibromids mit Kalilauge die optische Aktivität des Dihydrotoluols vermindert. Der angegebene Drehungswinkel kann somit nicht als der größte, für den gegebenen Kohlenwasserstoff mögliche angesehen werden, und wir hoffen, durch Abändern der Reaktionsbedingungen ein stärker drehendes Methyl-(1)-cyclohexadien-(2.4) zu erhalten.

Wie zu erwarten war, addiert Methyl-(1)-cyclohexadien-(2.4) mit Leichtigkeit nur ein Brommolekül. Es gelang uns vorläufig nicht, durch einen kleinen Überschuß von Brom in Chloroformlösung ein Tetrabromid aus dem Kohlenwasserstoff darzustellen.

¹⁾ Anmerkung: Dieses Dibromid (C₇H₁₂Br₂) ist schon länger von mir und J. Gutt aus dem optisch-aktiven ($\alpha_D = 85.30^\circ$) Methyl-(1)-cyclohexen-(3) erhalten worden, ist aber vorläufig noch nicht beschrieben worden. Es siedet bei 107—108° (15 mm) und hat $\alpha_D = 33.2^\circ$. N. Z.

Gleich dem oben beschriebenen Cyclohexadien-(1.3) wird das von uns erhaltene Dihydrotoluol von Salpetersäure (1.4) nicht oxydiert, sondern gibt beim Schütteln mit ihr eine charakteristische farbige Substanz, die sich im überschüssigen Kohlenwasserstoff auflöst und ihm eine schöne violettblaue Farbe mitteilt.

Das oben erwähnte Methyl-äthoxy-cyclohexen wurde analysiert:

0.1294 g Sbst.: 0.3653 g CO₂, 0.1343 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.18, H 11.35.

Gef. » 77.06, » 11.53.

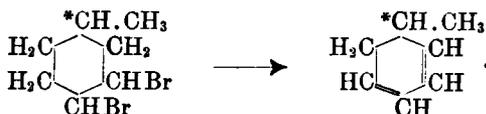
$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8762 \\ d_4^{22} = 0.8746 \\ n_D^{22} = 1.4480 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 42.72. \\ \text{Ber. für C}_9\text{H}_{16}\text{O} \text{ } \overline{\text{I}} = 42.85. \\ \alpha_D = 18.56^\circ. \end{array}$$

Bekanntlich war das eine der Dihydrotoluole bereits Gegenstand einer Untersuchung von Harries ¹⁾ und wurde von ihm durch trockne Destillation des phosphorsauren Salzes von Methyl-(1)-cyclohexandiamin-(1.3) erhalten. Er gibt für diesen Kohlenwasserstoff folgende neu ²⁾ korrigierten Konstanten:

Sdp. 110—110.5°; $d_4^{20} = 0.8354$; $n_D^{20} = 1.47628$; Mol.-Refr. = 31.72,

und beweist, daß sein Kohlenwasserstoff hauptsächlich aus Methyl-(1)-cyclohexadien-(1.3) besteht, dem 25% eines Isomeren mit nicht konjugierten Doppelbindungen beigemischt sind. Indem er aus seinen neu ermittelten Zahlen für die Molekularrefraktion ein Inkrement von 0.29 berechnet, meint Harries, daß tatsächlich ein individuelles Präparat von Methyl-(1)-cyclohexadien-(1.3) ein bedeutend größeres Inkrement besitzen müsse, wie dies von der Brühlschen Regel ³⁾ auch gefordert wird.

Was unser Dihydrotoluol anbetrifft, so müssen wir ihm auf Grund seiner Bildungsweise aus einem bestimmten Dibromid, wie auch wegen seiner optischen Aktivität folgende Konstitution zuschreiben:



Methyl-(1)-cyclohexadien-(2.4).

Dieser Kohlenwasserstoff besitzt nun konjugierte Doppelbindungen und ist trotzdem optisch vollkommen normal; es wird an ihm kein Inkrement der Molekularrefraktion beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 303 [1901]; **35**, 1166 [1902].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1698 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 900 [1907].

Übrigens schließen wir die Möglichkeit nicht aus, daß Cyclohexadien-(1.3) und Methyl-(1)-cyclohexadien(2.4), in anbetracht ihrer schwach ausgeprägten Fähigkeit, Tetrabromide zu bilden, und der verhältnismäßig trägeren Oxydierbarkeit, auch bicyclische Struktur besitzen können. Wenn somit Cyclohexadien-(1.4) das einfachste Terpen¹⁾ der Dipentenreihe vorstellt, so erscheinen Cyclohexadien-(1.3) bzw. Methyl-(1)-cyclohexadien-(2.4) als die einfachsten Glieder in der Reihe der bicyclischen Terpene.

In dem soeben erschienenen Hefte dieser »Berichte« (Nr. 9, S. 1828) befindet sich eine Abhandlung von Auwers, in der er einige Bemerkungen über das optische Verhalten der Cyclohexadienderivate macht. Wir schließen uns ganz dem von Auwers ausgedrückten Wunsche an, daß die bereits in der Literatur befindlichen Angaben über ungesättigte Kohlenwasserstoffe und ihre optischen Eigenschaften einer Revision unterzogen werden mögen. Eine derartige Durchmusterung erscheint notwendig, um die Ursachen der sogenannten »optischen Exaltation« genau erkennen zu lassen. Auf Grund der von uns mitgeteilten Ergebnisse sind wir berechtigt, anzunehmen, daß die einfachsten Cyclohexadiene, ungeachtet der in ihnen befindlichen konjugierten Doppelbindungen, keine optische Exaltation bemerken lassen.

420. Philip Blackman: Über eine neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte.

(Nachtrag zu Teil III²⁾.)

(Eingegangen am 25. Juni 1908.)

In der Annahme, daß dieser Hinweis vielleicht nicht ohne Interesse ist, möchte ich darauf aufmerksam machen, daß die auf S. 1590 oben im laufenden Band dieser »Berichte« abgedruckten beiden Gleichungen sich durch Erweitern in die einfachere Form auflösen lassen, die sich am Fuß derselben Druckseite findet.

Zu diesem Zweck ersetze man auf S. 1589 w_1 und w_2 durchgängig durch x_1 bzw. x_2 ; dann gewinnen die Gleichungen auf S. 1590 die folgende Gestalt:

$$d_2 x_1 + d_1 x_2 = \frac{d_1 \cdot d_2 [v_2(p_2 \neq m_2)(273 + t_1) - v_1(p_1 + m_1)(273 + t_2)]}{31068(273 + t_1)(273 + t_2)}$$

$$w = x_1 + x_2.$$

¹⁾ v. Baeyer, diese Berichte **25**, 1840 [1892].

²⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 768, 881, 1588 [1908].