

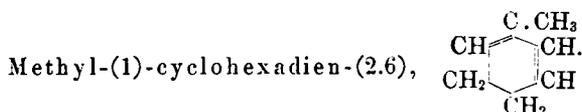
## 444. N. Zelinsky und A. Gorsky: Über Cyclohexadiene.

[Zweite Mitteilung.]

[Aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der K. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 15. Juli 1908.)

Im Anschluß an unsere frühere Mitteilung (diese Berichte 41, 2479 [1908]) über die isomeren Dihydrobenzole und das Dihydrotoluol und deren physikalische Konstanten veröffentlichen wir das von uns über das bisher noch unbekannte Dihydrotoluol und zwei Dihydroxylole gesammelte Material. An den im Folgenden beschriebenen, wie auch den früher untersuchten Cyclohexadienderivaten konnten wir die Tatsache feststellen, daß ihnen kein bedeutendes Inkrement der Molekularrefraktion zukommt.



Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes gingen wir aus vom Methyl-(1)-cyclohexen-(1), Sdp. 110.5—111° (korr.), dessen Konstitution von N. Zelinsky und J. Gutt<sup>1)</sup> festgestellt wurde. Zum Methyl-cyclohexen wurde unter Kühlung Brom in Chloroformlösung in berechneter Menge gegeben. Die Bromidbildung war von unbedeutender Bromwasserstoffausscheidung begleitet. Als Hauptprodukt entstand ein bei 100—102° unter 12 mm Druck siedendes Dibromid:

0.4292 g Subst.: 0.6252 g AgBr.

 $C_7H_{12}Br_2$ . Ber. 62.46. Gef. 62.00.

Die Bromwasserstoffabspaltung geschah mittels Chinolin. Der sorgfältigst mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschene, über Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff wurde über metallischem Natrium fraktioniert. Die Siedetemperatur stellte sich sofort auf 109° (741 mm) ein, und die gesamte Flüssigkeit destillierte bei dieser Temperatur ohne Rückstand über. Korrigierter Siedepunkt: 110°.

0.1397 g Subst.: 0.4556 g  $CO_2$ , 0.1385 g  $H_2O$ . $C_7H_{10}$ . Ber. C 89.29, H 10.71.

Gef. » 88.96, » 11.10.

Schwefelsäure-Alkoholmischung färbt den Kohlenwasserstoff bei gelindem Erwärmen blutrot. Salpetersäure (1.40) erzeugt eine blauviolette Färbung. Die bei der Destillation beobachtete verhältnis-

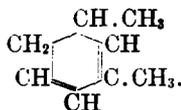
<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 38, 476 [1906].

mäßig starke Einwirkung des Kohlenwasserstoffs auf das Natrium scheint bei allen Hexadienen mehr oder weniger ausgeprägt aufzutreten. Die Konstitution unseres Kohlenwasserstoffs läßt sich auf Grund seiner Entstehung aus dem Dibromid des Methyl-(1)-cyclohexens-(1) durch die oben gegebene Formel des Methyl-(1)-cyclohexadiens-(2.6) darstellen:

Die physikalischen Konstanten sind folgende:

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8292 \\ n_D^{20} = 1.4710 \end{array} \right\} \text{Mol.-Refr. } C_7H_{10} \overline{2}. \text{ Ber. 31.43.} \\ \text{Gef. 31.70.}$$

Aktives Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(2.4),



Als Ausgangsmaterial diente das bei 127.8—128° (korr.) siedende Dimethyl-(1.3)-cyclohexen<sup>1)</sup>, dargestellt aus dem Dimethyl-(1.3)-cyclohexanol-(3)<sup>2)</sup> unter Wasserabspaltung mittels wäßriger Oxalsäure. Dieser Kohlenwasserstoff zeigt ein erhebliches Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 95.81^\circ$ . Sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure und Permanganat beweist die Abwesenheit einer Exo-Methengruppe<sup>3)</sup>. Zu diesem Kohlenwasserstoff wurde unter Kühlung die theoretische Menge Brom in Chloroformlösung gegeben. Die bei 130—135° (35 mm) überdestillierte Fraktion des Dibromids wurde in einer Ausbeute von 75 % der theoretischen erhalten. Die sehr schwache Färbung des Destillats deutet auf eine nur unerhebliche Zersetzung hin.

$$\alpha_D = 49.58^\circ.$$

0.2393 g Subst.: 0.3258 g AgBr.

$C_8H_{14}Br_2$ . Ber. Br 59.26. Gef. Br 57.94.

Der durch Destillation des Dibromids mit Chinolin erhaltene, wie oben gereinigte und fraktionierte Kohlenwasserstoff hatte einen Siedepunkt von 129—130° bei 745 mm.

0.1051 g Subst.: 0.3424 g  $CO_2$ , 0.1100 g  $H_2O$ . — 0.1145 g Subst.: 0.3732 g  $CO_2$ , 0.1197 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}$ . Ber. C 88.81, H 11.19.

Gef. » 88.86, 88.91, » 11.71, 11.70.

Konstanten:

$$d_4^{15} = 0.8268.$$

$$d_4^{20} = 0.8225 \left. \vphantom{d_4^{20}} \right\} \text{Mol.-Refr. } C_8H_{12} \overline{2}. \text{ Ber. 36.03.}$$

$$n_D^{20} = 1.4675 \left. \vphantom{n_D^{20}} \right\} \text{Gef. 36.47.}$$

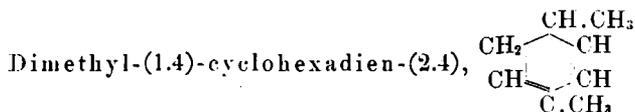
$$[\alpha]_D = 27.38^\circ.$$

<sup>1)</sup> N. Zelinsky und J. Zelikoff, diese Berichte **34**, 3255 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2877 [1901].

<sup>3)</sup> Nach der Brühlschen Bezeichnung; diese Berichte **40**, 891 [1907].

Das geringe Drehungsvermögen mag seine Erklärung vielleicht in dem Umstande finden, daß in unserem Kohlenwasserstoff neben dem Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(2.4) zugleich das isomere Klagesche<sup>1)</sup>  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrometaxylol, für welches optische Aktivität ausgeschlossen ist, anwesend war<sup>2)</sup>.



Das uns als Ausgangsprodukt dienende Dimethyl-(1.4)-cyclohexen-(3) wurde aus dem Dimethyl-(1.4)-cyclohexanol-(4) durch Kochen des letzteren mit wäßriger Oxalsäure dargestellt. Die bei 127—130° übergegangene Fraktion des erhaltenen Kohlenwasserstoffs wurde zwecks Entfernung der letzten Spuren des Alkohols anhaltend über Natrium erhitzt, worauf der Kohlenwasserstoff bei endgültiger Fraktionierung einen konstanten Siedepunkt von 128.5° (korr.) zeigte. Er besitzt einen angenehm aromatischen, milde harzigen, anisartigen Geruch. Sabatier und Mailhe<sup>3)</sup> geben für einen aus demselben Alkohol mittels Chlorzink dargestellten Kohlenwasserstoff den Sdp. 125° (korr.) an. Zweifellos ist unser Kohlenwasserstoff nicht identisch mit letzterem, so daß unter dem Einfluß des Chlorzinks die Wasserabspaltung jedenfalls in einer anderen Richtung vor sich geht.

0.1174 g Sbst.: 0.3758 g CO<sub>2</sub>, 0.1348 g H<sub>2</sub>O. — 0.1065 g Sbst.: 0.3410 g CO<sub>2</sub>, 0.1231 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 87.18, H 12.82.  
Gef. » 87.32, 87.34, » 12.89, 12.94.

Konstanten:

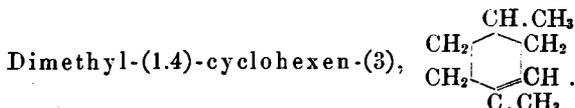
$$\left. \begin{array}{l}
 d_4^{20} = 0.8005 \\
 n_D^{20} = 1.4457
 \end{array} \right\} \text{Mol-Ref. C}_8\text{H}_{14} \text{ } \overline{\text{---}} \text{. Ber. 36.43.} \\
 \text{Gef. 36.62.}$$

Die Prüfung unseres Kohlenwasserstoffs durch Oxydation mit Chromsäure auf das Vorhandensein einer Exo-Methengruppe ergab ein negatives Resultat. Ein Keton konnte unter den flüchtigen Oxydationsprodukten mit Hilfe der Semicarbazidreaktion nicht nachgewiesen werden. Somit kommt unserem Ausgangsprodukt die folgende Konstitution zu:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2362 [1907]. Bekanntlich hatte Klages für seinen Kohlenwasserstoff eine sehr hohe Molekularrefraktion (37.10) erhalten.

<sup>2)</sup> Ebenso könnte die Aktivität durch die hohe Temperatur des Reaktionsverlaufs verringert werden.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 141, 20.



Das Dibromid dieses Cyclohexens wurde wie oben dargestellt. Nach Abdampfen des Chloroforms destillierte das Öl unter geringer Zersetzung. Das Destillat war jedoch vollkommen farblos. Ausbeute 78 % der theoretischen.

0.3532 g Stbst.: 0.4770 g AgBr.

$C_8H_{14}Br_2$ . Ber. Br 59.26. Gef. Br 57.47.

12 g des Dibromids (zur Vermeidung von Verlusten nicht weiter fraktioniert) wurden durch wiederholte Destillation mit Chinolin in das entsprechende Cyclohexadienderivat übergeführt, welches nach gehöriger Reinigung über Natrium fraktioniert wurde. Sdp. 131.5—132.5° (740 mm) oder 132.5—133.5° (korr.).

0.1342 g Stbst.: 0.4361 g  $CO_2$ , 0.1390 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}$ . Ber. C 88.81, H 11.19.

Gef. » 88.64, » 11.58.

Konstanten:  $d_4^{20} = 0.8223$  } Mol.-Refr.  $C_8H_{12} \sqrt{2}$ . Ber. 36.03.  
 $n_D^{20} = 1.4675$  } Gef. 36.49.

Auf Grund der Darstellungsmethode des Kohlenwasserstoffes aus dem Dibromid bestimmter Konstitution muß unserem Cyclohexadien die Formel des Dimethyl-(1.4)-cyclohexadiens-(2.4) (s. S. 2632) zugeschrieben werden.

Während der Fraktionierung dieses Kohlenwasserstoffes wurde bemerkt, daß die letzten Tropfen im Kühlrohr, sowie im Kölbchen erstarrten, während das Präparat selbst trotz Kühlung flüssig blieb. Das Vorhandensein kleiner Mengen eines krystallinischen Kohlenwasserstoffes deutet darauf hin, daß die Abspaltung des Wassers aus dem Dimethyl-(1.4)-cyclohexanol-(4) oder des Bromwasserstoffes aus dem Dibromid des Dimethyl-(1.4)-cyclohexens-(3) auch in anderer Richtung vor sich gehen kann, vielleicht auch im Sinne der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bicyclischer Natur.

Das Natrium wird merklich während der Destillation vom Kohlenwasserstoff angegriffen und bedeckt sich mit einer dunkelbraunen harzigen Substanz. Der Geruch des Kohlenwasserstoffes, schwach anisartig, ist im ganzen gleich dem der übrigen Vertreter der Cyclohexadienreihe. Das Verhalten zu Schwefelsäure-Alkoholmischungen und zu Salpetersäure tritt bei den angeführten Dihydroxylolen nicht so deutlich hervor, wie bei den niederen Vertretern dieser Reihe.

Zwecks Darstellung des ebenfalls noch unbekanntem Dimethyl-(1.2)-cyclohexadiens-(2.6) ließen wir wäßrige Oxalsäure auf das Dimethyl-(1.2)-cyclohexanol-(2) einwirken und erhielten einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 135.5—136.5° (korr.), welcher gleichfalls nicht identisch ist mit einem von Sabatier und Mailhe<sup>1)</sup> aus demselben Alkohol mittels Chlorzink dargestellten Kohlenwasserstoffe (Sdp. 132° (korr.)).

Wir können nicht umhin zu bemerken, daß die wasserentziehende Wirkung der wäßrigen Oxalsäure unzweifelhaft ein verlässlicheres und verhältnismäßig milderer Mittel zur Überführung tertiärer Alkohole in die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter Vermeidung von Isomerisationserscheinungen darstellt, als das Erhitzen mit Chlorzink.

Die Konstanten unseres Dimethyl-(1.2)-cyclohexens sind:

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8226 \\ d_4^{16} = 0.8269 \\ n_D^{21.5} = 1.4580 \end{array} \right\} \text{Mol.-Refr. } C_8H_{14} \left| \begin{array}{l} \text{Ber. 36.43.} \\ \text{Gef. 36.56.} \end{array} \right.$$

Über das Dibromid dieses Kohlenwasserstoffes und das aus ihm erhältliche Dimethyl-(1.4)-cyclohexadien-(2.6) werden wir bald berichten.

Auf Grund der angeführten Resultate sind wir zu dem Schlusse berechtigt, daß ungeachtet des Vorhandenseins von konjugierten Doppelbindungen in allen von uns beschriebenen einfachen und substituierten Cyclohexadienen keineswegs erhebliche Exaltationen in ihrem optischen Verhalten bemerkbar sind. Sie erscheinen demnach gewissermaßen optisch normal.

#### 445. Heinrich Biltz: Über »krystallisiertes Bor«. I.

(Eingegangen am 11. Juli 1908.)

Unsere Kenntnisse vom »krystallisierten Bor« sind trotz zahlreicher und eingehender Untersuchungen nur gering. Die Resultate und Anschauungen der verschiedenen Forscher stehen in wesentlichen Punkten im Widerspruche zu einander, so daß der Leser ihrer Arbeiten ein unvollkommenes und schwankendes Bild erhält. So ist von der bestuntersuchten, schwarzen Modifikation angegeben, daß die Krystallform quadratisch sei; die Zusammensetzung betrage 97.6 % B und 2.4 % C, wechsele aber; sie sei als krystallisiertes Bor, von dem etwas Kohlenstoff als isomorphe Beimischung aufgenommen sei, aufzu-

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