

**296. N. Zelinsky und A. Gorsky:
Neues über 1,3-Dihydro-benzol.**

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

Vor 2 Jahren¹⁾ 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, Brühl²⁾, 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 Cyclohexadienen 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 Abhandlung³⁾ 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 Eykman⁴⁾ bestimmt hat. Eykman gibt übrigens von dem Präparat keine besonders zuverlässige Beschreibung. Dasselbe Cycloheptatrien, wie auch das Cycloheptadien zeigen in Willstätters⁵⁾ Präparaten keine Exaltation. Das eben Gesagte gilt auch für das Cyclopentadien von Kraemer und Spilker⁶⁾. 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-Neyman⁷⁾ 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

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

⁴⁾ B. 25, 3072 [1892].

⁵⁾ A. 317, 232, 262 [1901].

⁶⁾ B. 29, 557 [1896].

⁷⁾ 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 Eigenschaften¹⁾ 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 Klages²⁾, der ein großes optisches Inkrement besitzt, mit Dimethyl-(1.3)-cyclohexen³⁾. Die folgende Tabelle zeigt, daß die Ansicht von Harries und Splawa-Neyman nicht richtig ist.

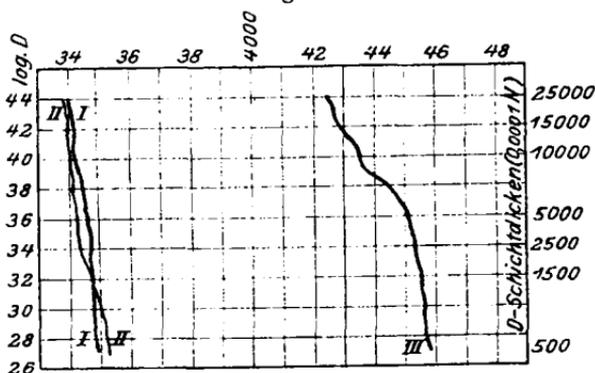
% C ₈ H ₁₄ im Gemisch	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Mol.-Ref. für 1.3-Dimethyl- cyclohexadien-(1.3) gefunden	Exaltation
0	1.4853	0.8368	37.04	1.01
9.93	1.4806	0.8337	36.86	0.83
20.72	1.4768	0.8307	36.72	0.69
48.48	1.4657	0.8215	36.41	0.38

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

¹⁾ loc. cit. ²⁾ B. 40, 2362 [1907]. ³⁾ 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).

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

C_6H_9Br (—) 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

von Bromwasserstoff begleitet. Nach Zugabe der theoretischen Menge Brom entfärbt sich das Reaktionsprodukt erst am folgenden Tage. Bei 16 mm siedet es bei 138—140°.

0.3584 g Sbst.: 0.6147 g AgBr.

$C_6H_9Br_3$. Ber. Br 74.77. Gef. Br 74.04.

Die Konstitution des ungesättigten Bromids ist die des Brom-(1)-cyclohexens-(1):



Die Beständigkeit dieses Bromids — es verändert sich nicht bei der Destillation mit Chinolin — illustriert die Schwierigkeit der Entstehung von Acetylen- oder Allenbindungen im Kern und spricht gegen die Rolle des Bromids als Zwischenglied beim Übergange vom Dibromid zum Cyclohexadien.

Hydrobromid von Crossley¹⁾.

Dies Hydrobromid wird durch vorsichtiges Zugießen einer 40-prozentigen Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure im Überschuß zu Cyclohexadien-(1.3) bei sorgfältiger Kühlung erhalten. Die ausgeschiedene ölige Substanz siedet bei 80—80.5° unter 39 mm. Ausbeute 80 % der Theorie. Das Hydrobromid addiert Brom und bildet ein Tribromid, welches bei 150° (15 mm) überging.

0.3433 g Sbst.: 0.6003 g AgBr.

$C_7H_9Br_3$. Ber. Br 74.77. Gef. Br 74.40.

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Hydrobromid mit der berechneten Menge Permanganat oxydiert. Die Reaktion geht sehr rasch und unter Selbsterwärmung vor sich. Die abfiltrierte Lösung des Oxydationsproduktes wird eine Zeitlang mit Alkali gekocht, die alkalische Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, eingedampft und vom Chlorwasserstoff zuerst auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuum befreit. Der trockne Rückstand wurde mit Chloroform ausgezogen. Der aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin umkrystallisierte Körper hatte den Schmp. 93—94°.

0.1469 g Sbst.: 0.2429 g CO_2 , 0.0822 g H_2O .

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.

Gef. » 44.41, » 6.23.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

0.2550 g Sbst.: 0.1470 g AgBr.

$C_6H_9O_5Ag_3$. Ber. Ag 57.42. Gef. Ag 57.64.

¹⁾ Soc. 85, 1422 [1904].

Die so erhaltene zweibasische Oxyssäure ist beständig; bei ca. 240° (20 mm) destilliert sie unter geringer Zersetzung. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird kein Wasser abgespalten.

Crossley¹⁾ schreibt dem Hydrobromid folgende Konstitution zu:



indem er annimmt, daß die Addition von Bromwasserstoff an Cyclohexadien-(1.3) nach der Regel Thieles vor sich geht. Eine solche Erklärung stimmt nicht mit obigen Angaben überein. Die Oxydation eines Bromides von solcher Konstitution würde zur α -Oxy-adipinsäure (Schmp. 151°²⁾) führen. Eine andere Stellung des Broms im Ringe könnte nur β -Oxy-adipinsäure liefern, welche, da sie gleichzeitig eine γ -Oxyssäure ist, nur als γ -Lactonsäure³⁾ bekannt ist. Die ungewöhnliche Beständigkeit des Hydroxyls in der durch Oxydation erhaltenen Säure macht die Ansicht wahrscheinlich, daß das Hydrobromid eine andere Konstitution besitzt, als die, welche man ihm zuschreiben möchte, wenn man von der Konstitution des Cyclohexadiens-(1.3) ausgehen wollte. Das Produkt scheint also einer anomal verlaufenden Anlagerung von Bromwasserstoff seine Entstehung zu verdanken, oder der Ausgangskohlenwasserstoff selbst hat nicht die Konstitution, welche für ihn aus den Ergebnissen hervorgeht, die Harries bei der Oxydation mit Ozon erhalten hat. Auf die Möglichkeit einer anderen Konstitution dieses Cyclohexadiens wurde von uns schon früher hingewiesen⁴⁾.

297. A. Michaelis und Arwed Günther: Über Diphenylstibin-Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. Juli 1911.)

Durch Erhitzen von Triphenylstibin in Xylollösung mit Antimontrichlorid auf 240° erhielt J. Haseubäumer⁵⁾ ein Monophenylchlorstibin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SbCl}_2$, als festen, bei 79° schmelzenden Körper. Zur weiteren Erforschung dieser interessanten Verbindung habe ich in Ver-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ince, Soc. **67**, 159 [1895].

³⁾ Leuchs und Möbis, B. **42**, 1229 [1909].

⁴⁾ B. **41**, 2487 [1908].

⁵⁾ B. **31**, 2910 [1893].