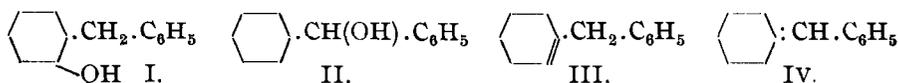


### 426. K. v. Auwers: Über 1-Benzyl-cyclohexen-(1) und Benzyliden-cyclohexan.

(Eingegangen am 22. Oktober 1935.)

Infolge äußerer Umstände komme ich erst jetzt dazu, eine Arbeit von Prévost, Donzelot und Balla<sup>1)</sup> zu berichtigen, die sich mit den in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoffen beschäftigt. Die Autoren fanden, daß aus Carbinolen der allgemeinen Formel  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(R) \cdot CHR_2$  wegen der bekannten Neigung zur Bildung konjugierter Systeme bei der Wasser-Abspaltung ausschließlich oder ganz überwiegend Phenyl-propenyl-Derivate entstehen. Im Widerspruch dazu stand die Angabe von Auwers und Treppmann<sup>2)</sup>, daß nicht nur aus dem 1-Benzyl-cyclohexanol-(2) (I), sondern auch aus dem Cyclohexyl-phenyl-carbinol (II) durch Austritt von Wasser in der Hauptsache 1-Benzyl-cyclohexen-(1) (III), das isomere Benzyliden-cyclohexan (IV) aber höchstens in geringer Menge daneben gebildet wird.



Die französischen Forscher bezweifelten daher die Richtigkeit dieses Befundes, und da sie bei der Nachprüfung einen Kohlenwasserstoff erhielten, für den sie eine so hohe Exaltation des Brechungsvermögens fanden, wie sie nur mit Formel IV vereinbar war, und auch das Raman-Spektrum dem des  $\beta, \beta$ -Dimethyl-styrols glich, erklärten sie Formel IV für den Kohlenwasserstoff als gesichert. Das abweichende Ergebnis von Auwers und Treppmann, die nur niedrige Exaltationen gefunden hatten, glaubten sie auf Unreinheit des von diesen untersuchten Präparates zurückführen zu sollen.

Prévost und seine Mitarbeiter haben anscheinend unsere Arbeit nur aus einem, deren Inhalt nicht erschöpfend wiedergebenden Referat kennen gelernt. Denn aus dem Original ist zu ersehen, daß nicht etwa nur ein Präparat optisch untersucht wurde, sondern eine ganze Reihe nach verschiedenen Methoden dargestellter Proben, und zwar mit einem im wesentlichen gleichen Ergebnis. Außerdem ist in der Arbeit neben dem spektrochemischen auch ein rein chemischer Beweis für die Struktur jenes Kohlenwasserstoffs gegeben, indem er über eine Reihe von Zwischenprodukten in das Keton V verwandelt wurde, während aus dem Isomeren mit semicyclischer Doppelbindung das Keton VI hätte entstehen müssen.



Den genannten Autoren scheinen auch die Arbeiten von Tiffeneau und Porcher<sup>3)</sup>, sowie von Kurssanow<sup>4)</sup> unbekannt geblieben zu sein, die bereits eine volle Bestätigung der von Auwers und Treppmann vertretenen Ansicht erbracht haben. Erstere haben den fraglichen Kohlenwasserstoff über

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 1041 [1934]; C. **1934**, I 3740.

<sup>2)</sup> B. **48**, 1207 [1915].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 324 [1923].

<sup>4)</sup> B. **64**, 2297 [1931].

ein Jodhydrin hinweg ebenfalls in das Keton V übergeführt und dessen Identität mit einem durch Benzylierung von Cyclohexanon erhaltenen Präparat festgestellt. Den Schmelzpunkt des Semicarbazons fanden sie, wie wir, bei 166—167°. Kurssanow aber hat aus dem Cyclohexyl-phenyl-carbinol nach der Xanthogenat-Methode das Benzyliden-cyclohexan gewonnen und seine Verschiedenheit von den durch andere wasser-abspaltende Mittel erhaltenen Produkten erwiesen. Entscheidend war namentlich die Tatsache, daß der neue Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht nur, wie der alte, Benzoesäure, sondern auch Cyclohexanon lieferte.

Die Angaben über Siedepunkt und Dichte des Prévostschen Präparates stimmen mit den Beobachtungen der anderen Forscher an ihren Produkten überein, dagegen wurde für den Brechungsindex ein auffallend hoher Wert gefunden. Denn während die Angaben für beide isomere Kohlenwasserstoffe nur zwischen 1.541 und 1.545 für  $n_D^{20}$  schwanken, soll bei dem Prévostschen Präparat  $n_D^{20} = 1.55674$  gewesen sein. Die Vermutung liegt daher nahe, daß bei der Bestimmung des Index ein Versehen vorgekommen ist, und dadurch die Autoren zu ihrem irrtümlichen Schluß veranlaßt worden sind.

Es bleibt danach bei der von Auwers und Treppmann festgestellten Tatsache, daß die Neigung einer semicyclischen Doppelbindung, in den Ring zu wandern, stärker ist als das Bestreben, mit dem Benzolkern ein konjugiertes System zu bilden. Es wurde jedoch schon früher darauf hingewiesen, daß Präparate von Benzyl-cyclohexen in der Regel oder vielleicht immer gewisse Mengen der isomeren Verbindung enthalten. Ebenso wird das von Kurssanow gewonnene Benzyliden-cyclohexan schwerlich völlig rein gewesen sein, denn dafür erscheint nach Analogien das Brechungsvermögen etwas zu niedrig; auch war die Menge des bei der Oxydation erhaltenen Cyclohexanons geringer, als von einem einheitlichen Präparat zu erwarten war. Eine genauere Untersuchung würde vermutlich ergeben, daß die Verhältnisse bei diesen Kohlenwasserstoffen ähnlich liegen wie bei anderen Tautomeren, des, namentlich von englischen Chemikern durchforschten, Dreikohlenstoff-Systems. Jedenfalls stellt aber das Benzyl-cyclohexen die bei weitem begünstigte Form dar. Das ergibt sich auch daraus, daß Tiffeneau und Porcher nicht vermochten, es nach bekannten Analogien durch Erhitzen mit Alkalien in das Benzyliden-Derivat umzulagern.

Marburg, Chemisches Institut.

---