

Der Rückstand stellt nach dem Trocknen über Kaliumhydroxyd ein violettschwarzes Pulver dar (1.72 g). Dieses wird mit 50 ccm absol. Benzol ausgekocht (0.42 g eines schwarzbraunen Harzes bleiben zurück) und die tiefrote Benzollösung durch eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd geschickt. Durch Eluieren mit 100 ccm absol. Benzol lassen sich 0.56 g unveränderten Phenthiazins herauswaschen. Die langsamer wandernde rote Zone wird mechanisch abgetrennt und mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Eindampfen bleiben 0.57 g noch unreinen Phenthiazons zurück, das aber nach 2maligem Umkristallisieren aus wenig Benzol konstant bei 164° schmilzt. Die Mischprobe mit der nach R. Pummerer¹⁵⁾ dargestellten Verbindung XVI gibt keine Erniedrigung.

C₁₂H₇ONS (213.2) Ber. C 67.60 H 3.31 N 6.57 Gef. C 67.68 H 3.42 N 6.71

51. Walter Hückel und Udo Wörrfel: Reduktionen in flüssigem Ammoniak III¹⁾. 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) aus *o*-Xylol

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 21. Dezember 1954)

o-Xylol wird in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Alkohol durch Natrium teilweise zu 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) (3.6-Dihydro-*o*-xylol) hydriert. Dieses wird über sein Di- oder Tetra-bromid, aus denen mit Zink das Brom abgespalten wird, rein gewonnen; seine Konstitution wird bewiesen.

Bei der Wiederaufnahme der im Jahre 1938 begonnenen, infolge des Krieges zum Erliegen gekommenen Untersuchungen über die Hydrierung aromatischer Systeme durch Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak stellten sich beim 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin Schwierigkeiten heraus. Um dieser Herr werden zu können, wurde zunächst einmal als Analogiebeispiel für einen di-*o*-alkylierten aromatischen Kern das *o*-Xylol gewählt. Da dieses nur einen aromatischen Ring besitzt, war zu vermuten, daß es sich nach dem früher ausgearbeiteten Verfahren^{1, 1)}, bei dem der in einer Mischung von flüssigem Ammoniak und Äther feinst suspendierte Kohlenwasserstoff durch das Metall nach Bildung einer intensiv farbigen metallorganischen Verbindung, die dann durch Alkohol oder Ammoniumchlorid zersetzt wird, reduziert werden kann, nicht würde hydrieren lassen können. Nun hat in Anlehnung an ein Patent von Ch. B. Wooster²⁾ A. J. Birch³⁾, das darin beschriebene Verfahren benutzend, an einer größeren Anzahl von Beispielen zeigen können, daß einkernige aromatische Stoffe einer Hydrierung durch Natrium in flüssigem Ammoniak zugänglich werden, wenn diese zusammen mit Methanol oder Äthanol (anstatt in Äther gelöst) zu einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak gegeben werden. Die Hydrierung ist allerdings nie vollständig, und weder Wooster noch Birch haben sich die Mühe gemacht, die Hydrierungsprodukte genau zu analysieren oder gar die hydrierten Kohlenwasserstoffe rein darzu-

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2324 [1913].

¹⁾ I. Mittel.: W. Hückel u. H. Bretschneider, Liebigs Ann. Chem. 540, 157 [1939]. II. Mittel.: W. Hückel u. J. Datow, J. prakt. Chem. [2] 158, 295 [1941].

²⁾ Amer. Pat. 2182242 vom 3. 5. 1938; C. 1940 I, 3987.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1944, 430, und mehrere spätere Arbeiten, z. B. 1950, 1551.

stellen. Dieser Aufgabe haben sich erst J. P. Wibaut und F. A. Haak⁴⁾ beim Benzol unterzogen, das sie allerdings nach einer etwas anderen Vorschrift – das Natrium wurde dabei zu einer feinen Suspension des Benzols in flüssigem Ammoniak gegeben, anschließend erfolgte Zersetzung mit Alkohol – umsetzten. Über das durch Bromierung des Reaktionsproduktes erhaltene 1.2.4.5-Tetrabrom-cyclohexan, aus dem sie mittels Zinks 2 Moll. Brom abspalteten, gewannen sie das Cyclohexadien-(1.4) erstmalig ganz rein. Wie ein Vergleich des Verfahrens von Wibaut und Haak, deren Angaben in vollem Umfange bestätigt werden konnten, und des beim Benzol noch nicht angewandten Verfahrens von Birch lehrte, lieferte letzteres bessere Ausbeuten, nämlich maximal 84 % gegenüber 63 %. Arbeitet man das Reaktionsprodukt nicht weiter auf, sondern reduziert es nochmals nach Birch, so erhält man praktisch reines Cyclohexadien-(1.4). Auch durch Erhöhung des Natrium-Überschusses (bei Birch ca. 30 %) auf 100 % kann der Gehalt des Reaktionsproduktes an Cyclohexadien-(1.4) verbessert (88 %), aber die Reaktion nicht vollständig gemacht werden. Eine partielle Hydrierung des Benzols nach dem von Hückel und Bretschneider für die Reduktion des Naphthalins angegebenen Verfahren^{1, 1)} unter Zersetzen mit Ammoniumchlorid ist dagegen nicht möglich. Die Reaktionstemperatur (–70 oder –33°) ist in allen Fällen ohne nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis.

Ganz entsprechende Erfahrungen wie beim Benzol werden beim *o*-Xylol gemacht; beide Verfahren liefern Dihydro-*o*-xylol; das Verfahren von Birch (Ausbeute ca. 70 %) ist hier dem von Wibaut und Haak (ca. 20 %) weit überlegen.

Aus dem Reaktionsgemisch wurde dann das Dihydro-*o*-xylol sowohl über sein Dibromid wie über sein Tetrabromid, das allerdings anders dargestellt werden muß als beim Cyclohexadien-(1.4), rein erhalten. Wird das Reaktionsprodukt der Reduktion von *o*-Xylol ohne weitere Aufarbeitung ein weiteres Mal in flüssigem Ammoniak mit Natrium zur Reaktion gebracht, so erhält man auch hier den reinen partiell hydrierten Kohlenwasserstoff. Die umständliche Reinigung über Di- oder Tetrabromid kann so umgangen werden.

Für das Dihydro-*o*-xylol konnte die Struktur des 1.2-Dimethyl-cyclohexadiens-(1.4) (I) bewiesen werden. Daß die Doppelbindungen in ihm nicht konjugiert sind, wird erwiesen durch:

1. Das Ausbleiben der Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid.

2. Die Molrefraktion zeigt die auch für das Cyclohexadien-(1.4) charakteristische, wenn auch wegen der Seitenketten geringere Depression EM_D –0.13, während für die Konjugation nach Analogie mit dem Cyclohexadien-(1.3) (EM_D +0.03) keine solche zu erwarten wäre, um so weniger, als eine „Störung“ durch Seitenketten bei konjugierten Doppelbindungen im Sechsering, umgekehrt wie in offenen Ketten, darüber hinaus eine Erhöhung der Molrefraktion bedingen würde⁵⁾.

⁴⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 85 [1948].

⁵⁾ S. dazu W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 169 (6. u. 7. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954).

3. Das UV-Spektrum läßt keine Absorption in dem für konjugierte Doppelbindungen charakteristischen Gebiet erkennen.

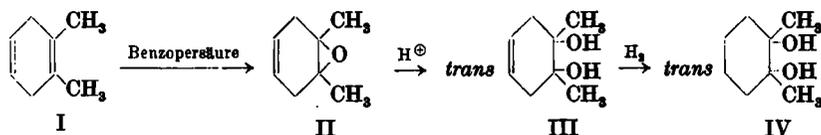
Die Lage der Doppelbindungen in $\Delta^{1,4}$ -Stellung wird durch folgende Beobachtungen erwiesen:

1. Der Kohlenwasserstoff gibt ein blaues, kristallines Nitroschlorid, was nach einer bekannten, von A. Baeyer⁶⁾ aufgefundenen Regel nur dann der Fall ist, wenn die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome keinen Wasserstoff mehr tragen. Die eine Doppelbindung muß also zwischen den beiden methylierten Ringkohlenstoffatomen liegen.

2. Bei der Oxydation mit Benzopersäure werden die beiden Doppelbindungen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit angegriffen, die eine praktisch momentan, die zweite mit einer Geschwindigkeit, die ungefähr der beim Cyclohexen entspricht. So große Geschwindigkeiten, wie sie bei der Anlagerung des ersten Sauerstoffatoms gefunden werden, sind bisher nur bei Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, die keinen Wasserstoff mehr tragen, beobachtet worden, z. B. beim $\Delta^{8,10}$ -Oktalin⁷⁾, das sich dadurch charakteristisch vom *trans*- Δ^2 -Oktalin unterscheidet, und bei der mittleren Doppelbindung des 1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalins⁸⁾.

3. Bei Abbauversuchen mit Ozon und Kaliumpermanganat, die beide keine charakteristischen Abbauprodukte lieferten, wurde Malonsäure, die aus einem 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5) hätte entstehen müssen, und nach der besonders gefahndet wurde, nicht gefunden.

4. Einen strengen chemischen Strukturbeweis lieferte die Reaktionsfolge:



Bei der Umsetzung von I mit einer nur zur Reaktion mit einer Doppelbindung ausreichenden Menge (bzw. einem geringen Überschuß) Benzopersäure und sofortiger Aufarbeitung wurde das ungesättigte Epoxyd II (1.2-Dimethyl-1.2-oxido-cyclohexen-(4)) erhalten, das sich zu dem ungesättigten Glykol III (1.2-Dimethyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.2)) hydratisieren ließ. Letzteres lieferte bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel das schon von N. Prileschajew⁹⁾ und von S. Nametkin und N. Delektorsky¹⁰⁾ aus 1.2-Dimethylcyclohexen-(1) über dessen Epoxyd erhaltene *trans*-1.2-Dimethylcyclohexandiol-(1.2) (IV). Aus diesem Diol wurde durch Pinakolinumlagerung das ebenfalls schon von Nametkin und Delektorsky¹⁰⁾ und von H. Meerwein¹¹⁾ beschriebene 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan erhalten und als Semicarbazon charakterisiert.

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 436 [1894].

⁷⁾ W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz u. A. Gercke, Liebigs Ann. Chem. **474**, 127, 142 [1929]. ⁸⁾ H. Schlee, Dissertat., Tübingen 1955.

⁹⁾ J. russ. physik. chem. Ges. **42**, 1411 [1910].

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 583 [1924]. Dort fälschlich als *cis*-Diol bezeichnet.

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **542**, 123 [1941].

Beschreibung der Versuche

Apparatives: Die Reduktionen in flüssigem Ammoniak wurden in einem zylindrischen Reaktionsgefäß von 1000 ccm Inhalt und einem inneren Durchmesser von 8 cm durchgeführt. Es trägt am oberen Ende zwei Schlichthülsen NS 26 für Tropftrichter und KPG-Rührwerk, zwei mit Hähnen versehene Glasrohre zum Einleiten und Abdampfen von Ammoniak und einen Ansatzstutzen für das Kältethermometer. Das zuvor durch Natronkalk und Kaliumhydroxyd vorgetrocknete Ammoniak wurde unter Kühlen mit Methanol-Kohlensäureeis und Evakuieren der Apparatur kondensiert und in flüssigem Zustand durch kleine Stücke Natrium von den letzten Resten Feuchtigkeit befreit. Die Anordnung gestattet auch, die Reaktionen unter Stickstoff durchzuführen. Die Reaktionstemperatur wurde durch Einwerfen von Trockeneis in das Kältebad, falls nötig durch Heben des Reaktionsgefäßes aus dem Kältebad-Dewar-Gefäß, reguliert.

Cyclohexadien-(1.4)

1. Nach der von Wibaut und Haak⁴⁾ angegebenen Methode wurde aus 0.5–0.55 Mol thiophenfreien Benzols, 0.87–1 Grammatomen Natrium und 1–1.3 Mol absol. Äthanol oder Methanols in 350 ccm flüssigem Ammoniak in sehr heftiger Reaktion ein Gemisch von Cyclohexadien-(1.4) und Benzol erhalten; Ausb. 80% d.Theorie. (Über die Analyse der Reaktionsprodukte s. weiter unten!) Die Bromierung von 25 g Kohlenwasserstoffgemisch lieferte 52 g 1.2.4.5-Tetrabrom-cyclohexan (Schmp. 175–178°), aus dem nach Wibaut und Haak⁴⁾ das Brom mit Zinkstaub in Eisessig abgespalten wurde¹²⁾. Aus 25 g Tetrabromcyclohexan 4.5 g reines Cyclohexadien-(1.4), entspr. 90% d.Theorie.

Sdp.₇₄₁ 88.3°, mit abgekürztem, geeichtem Thermometer bestimmt (Wibaut und Haak: Sdp.₇₆₀ 88.7–88.9°), d_4^{20} 0.8573, n_D^{20} 1.4725, M_D 26.19.

Prüfung des Cyclohexadiens-(1.4) auf Reinheit

1. Bestimmung der Wasserstoffzahl durch katalytische Hydrierung: Die Hydrierung wurde mit Hilfe einer in der Badischen Anilin- & Sodafabrik entwickelten Apparatur vorgenommen; die auf eine Schüttelente aufgesetzte, in 0.2 ccm unterteilte Gasbürette gestattete, die Wasserstoffaufnahme auf 0.1 ccm genau abzulesen. Als Katalysator wurde reduziertes Platindioxyd (0.1 g) nach Adams in chromsäurebeständigem Merckschem Eisessig benutzt, bei den im folgenden beschriebenen Versuchen, wenn nicht anders angegeben, stets 10 ccm (Substanz in 5 ccm gelöst, mit 5 ccm nachgespült). Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Eisessig wurde wie der Dampfdruck des Eisessigs berücksichtigt. Eine Probehydrierung von Benzol ergab eine 2.99 Moll. H₂ entsprechende Wasserstoffaufnahme. 0.04688 g Cyclohexadien-(1.4) aus Tetrabromid in 10 ccm Eisessig: 29.5 ccm H₂-Aufnahme¹³⁾ (20°, 737 Torr). Die Aufnahme entspricht 2.001 Molekülen. Die Substanz enthält also zwei Doppelbindungen und praktisch kein Benzol mehr.

Mit einem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator wurden nur 1.55 Moll. H₂ aufgenommen. Hier geht neben der Hydrierung noch eine Disproportionierung zu Cyclohexan und Benzol einher, von denen das letztere durch den Palladium-Katalysator nicht hydriert wird.

2. Die Titration mit Benzopersäure ergab ebenfalls einen Verbrauch an aktivem Sauerstoff, der zwei isolierten Doppelbindungen entspricht. 0.0872 g verbrauchten in 50 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform mit 53.6 mg aktivem Sauerstoff 36 mg (ber. für 2 Atome 35 mg).

¹²⁾ Während Wibaut und Haak angeben, daß hierbei eine heftige Reaktion erfolgt, mußten wir gelinde erwärmen, bis ein ruhiges Sieden einsetzte; der Unterschied dürfte durch die verschiedene Qualität des Zinkstaubs bedingt sein.

¹³⁾ Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisessig ist hier wie bei den folgenden Wasserstoffzahlen bereits berücksichtigt.

Abänderung der Versuchsbedingungen

2. Methode von Birch³⁾: Eintropfen eines Gemisches von Benzol und Methanol in eine Lösung von Natrium (Überschuß) in flüssigem Ammoniak.

	Mole Benzol	Grammatome Na	Mole Methanol	ccm NH ₃	Reaktionstemp.
a)	0.2	0.52	0.75	400	-70°
b)	0.1	0.4	0.6	400	-70°

Ausb. an Kohlenwasserstoffgemisch 73% d. Theorie.

Die heftige Reaktion läßt sich bei diesem Verfahren besser in der Hand behalten als bei der Methode von Wibaut.

3. Methode von Hückel und Bretschneider^{1, 1)}: Zersetzen mit Ammoniumchlorid.

0.5 Mol Benzol, 1 Grammatom Natrium, 1 Mol Ammoniumchlorid, 350 ccm flüssiges Ammoniak, -70°. Die blaue Farbe der Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak blieb nach Zugabe von Benzol auch bei 20stdg. Rühren, gleichgültig ob man unter Stickstoff arbeitete oder nicht, unverändert. Das Zersetzen mit Ammoniumchlorid bis zur Entfärbung der Lösung verlief unter geringer Wärmeentwicklung. Das Reaktionsprodukt roch nur schwach nach Cyclohexadien-(1.4), aber stark nach Benzol.

Analyse der nach 1-3 erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische: Da sich Mischungen von Benzol und Cyclohexadien-(1.4) innerhalb der Fehlergrenzen wie ideale Mischungen verhalten, läßt sich bei der linearen Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration durch Interpolation das Mengenverhältnis bestimmen, wie an künstlich hergestellten Mischungen festgestellt wurde. Außer dieser refraktometrischen Methode wurde auch die Jodzahlbestimmung nach dem DAB. 5. (Hübl) ausgeführt, die für reines Cyclohexadien-(1.4) fast den theoret. Wert ergibt, während Benzol nicht reagiert. Wegen der großen Flüchtigkeit des Cyclohexadiens-(1.4) ist es erforderlich, die Probe in zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasampullen einzuwägen und diese im verschlossenen Jodzahlkolben unter der Chloroformlösung, in der sich das aus alkohol. Jod- und Quecksilberchloridlösung bereitete Chlorjod befindet, zu zertrümmern. Nach 24stdg. Stehenlassen im diffusen Tageslicht wird dann nach Zusatz der vorgeschriebenen Menge 10-proz. Kaliumjodidlösung mit $n_{10} Na_2S_2O_3$ titriert. Gleichzeitig wird mit derselben Chlorjodlösung ein Blindversuch angesetzt und der gefundene Titer bei der Berechnung eingesetzt. Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen vorzüglich überein.

% Cyclohexadien-(1.4)

Cyclohexadien-(1.4)	1	2a	2b	3a*)	3b*)
Refraktometrisch 100	63.8	84.2	88.0	6.2	5.2
Jodometrisch 99	63.0	83.9	87.5	—	5.5

*) 3a lange Reaktionsdauer 3b kurze Reaktionsdauer

Cyclohexadien-(1.4) durch erneute Reduktion eines Gemisches von Benzol und Cyclohexadien-(1.4)

8 g eines Gemisches (n_D^{20} 1.4850) von Benzol (43.2%) und Cyclohexadien-(1.4) (56.8%), das durch Reduktion von Benzol nach der Methode von Birch erhalten worden war, wurden in 400 ccm flüssigem Ammoniak erneut mit 6.1 g (0.265 Grammatome) Natrium und 12.5 g (0.39 Mol) Methanol nach Birch (vergl. 2.!) umgesetzt. Ausb. 5 g Cyclohexadien-(1.4) (62.5% d.Th.); n_D^{20} 1.4725, Wasserstoffzahl 2.01; 0.03687 g Sbst. in 15 ccm Eisessig, 23.2 ccm H₂-Aufnahme (21°, 744 Torr).

1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) (I)

1. Aus *o*-Xylol nach der Methode von Wibaut und Haak⁴⁾: *o*-Xylol der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich (enthält mindestens 98% des reinen Isomeren); Schmp. -25°, Sdp.₇₈₅ 142.4°, d_4^{20} 0.8793, n_D^{20} 1.5040.

In 400 ccm flüssiges Ammoniak wurden bei -70° 53 g (0.5 Mol) *o*-Xylol unter lebhaftem Rühren eingetropt, dann 23 g (1 Grammatom) fein geschnittenes Natrium zugegeben. Nach Rühren bis zur vollständigen Auflösung des Natriums wurden in die blaue Lösung - eine andere Farbe als Blau tritt nicht auf - langsam 32 g (1 Mol) auf

-70° vorgekühltes Methanol getropft. Die Reaktion ist lebhaft, verläuft aber gemäßiger als beim Benzol. Nach eingetretener Entfärbung der Lösung wurde das Ammoniak abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und wie beim Cyclohexadien-(1.4) aufgearbeitet. Ausb. 49 g Kohlenwasserstoffgemisch (92.5% d.Th.).

Sdp.₇₂₆ 141.5–143°, n_D^{20} 1.4977. 0.08525 g nahmen 57.5 ccm H₂ auf (21.5°, 726 Torr), daraus Wasserstoffzahl 2.805 = 19.5% Dihydroprodukt¹⁴).

2. Nach der Methode von Birch¹⁵): Zu einer Lösung von 30 g (1.3 Grammatome) Natrium in 400 ccm flüssigem Ammoniak wurde bei -70 bis -65° langsam ein Gemisch von 54 g (0.51 Mol) *o*-Xylol und 41.5 g (1.3 Mol) absol. Methanol getropft und bis zur Entfärbung der blauen Lösung gerührt. Aufarbeitung wie üblich. Ausb. 53 g Kohlenwasserstoffgemisch (98% d.Th.).

Sdp.₇₃₅ 141.5–143°, n_D^{20} 1.4831. 0.04726 g nahmen 26.1 ccm H₂ auf (22°, 735 Torr), daraus Wasserstoffzahl 2.31 = 69% Dihydroprodukt.

Eine Trennung der Dihydroverbindung vom *o*-Xylol durch Destillation erwies sich als unmöglich. Dihydro-*o*-xylol gibt ebensowenig wie Cyclohexadien-(1.4) eine Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-acetat. Die Gewinnung des reinen Dihydro-*o*-xylols gelang nicht nur wie beim 1.4-Dihydro-benzol über das Tetrabromid, sondern auch über das Dibromid, bei dessen Darstellung nur eine der beiden Doppelbindungen mit dem Brom momentan reagiert.

1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dibromid: Das Kohlenwasserstoffgemisch, in Chloroform gelöst, wurde bei -20° mit einer auf ebenfalls -20° vorgekühlten Lösung von 1 Vol. Brom in 2 Vol. Chloroform unter dauerndem Schütteln Tropfen für Tropfen solange versetzt, als das Brom noch momentan entfärbt wurde. Chloroform und unverändertes *o*-Xylol wurden im Wasserstrahlpumpen-Vak. bei 40° fortgenommen. Der Rückstand war meistens zum größten Teil kristallin und hellbraun, manchmal aber auch ölig und dunkelbraun, konnte jedoch auch dann durch Behandeln mit siedendem Methanol und durch langsames Abkühlen kristallin erhalten werden. Das Dibromid ist gut löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Petroläther und Cyclohexan, schwerer in Eisessig, kaltem Methanol und Äthanol. Es kann durch Umkristallisieren aus Methanol leicht rein weiß erhalten werden. Das reine Dibromid zersetzt sich unter Bromwasserstoffabspaltung bei 139–142°, wobei das gebildete *o*-Xylol aufsieht. Ausb. aus 33 g nach Wibaut und Haak erhaltenem Kohlenwasserstoffgemisch 17 g, aus 44 g nach Birch dargestelltem 70 g Dibromid (Rohprodukt).

C₈H₁₂Br₂ (268.0) Ber. Br 59.64 Gef. Br 59.37 (Carius)

1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) aus Dibromid: 10 g Dibromid wurden in 100 ccm Eisessig teilweise gelöst und mit insgesamt 8 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlen mit fließendem Wasser versetzt. Sobald die anfangs heftige Reaktion, wegen der der Ansatz klein gehalten werden muß, nachgelassen hatte, wurde sie durch vorsichtiges Erwärmen in 10–15 Min. zu Ende geführt. Vom nicht umgesetzten Zinkstaub wurde abdekantiert, mit Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt, die Essigsäure mit soviel Natronlauge neutralisiert, daß gerade noch kein Zinkhydroxyd ausfiel, und ausgeäthert oder besser zuerst mit Wasserdampf destilliert und dann ausgeäthert. Die mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschene äther. Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet, der Äther i. Vak. fortgenommen und dann destilliert.

Sdp.₁₂ 38–40°; Ausb. 2.5 g (62% d.Th.). Der erhaltene Kohlenwasserstoff riecht wie das Cyclohexadien-(1.4) charakteristisch, etwas unangenehm.

Sdp.₇₃₅ 141°, d_4^{20} 0.8494, n_D^{20} 1.4753, M_D 35.88; M_D ber. nach Eisenlohr 36.01, also eine geringe Depression von -0.13. Rechnet man die Molrefraktion ausgehend vom Cyclohexadien-(1.4) durch Addition der Inkremente für 2CH₃ aus, so erhält man 35.42.

Wasserstoffzahl 2.02; 0.0414 g Sbst., 19.5 ccm H₂-Aufnahme (20°, 735 Torr).

¹⁴) Als Mol.-Gew. wurde der Berechnung der Mittelwert der Mol.-Gew. von *o*-Xylol und Dihydro-*o*-xylol 107 zugrunde gelegt.

¹⁵) Die Versuchsbedingungen entsprechen denjenigen, die Birch für *m*- und *p*-Xylol angibt.

Weder Quecksilber(II)-acetat noch Maleinsäureanhydrid werden addiert. Das UV-Spektrum ließ im Bereich von 220–300 μ keine Absorption erkennen, die auf eine Konjugation der Doppelbindungen hingewiesen hätte. Die für *o*-Xylol charakteristischen Absorptionsmaxima bei 263 und 271 μ waren ganz schwach zu erkennen, was in Verbindung mit der ein wenig zu hohen Wasserstoffzahl auf eine Beimengung von höchstens 2% *o*-Xylol schließen läßt.

o-Xylol aus 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dibromid: Die geringe Beimengung von *o*-Xylol erklärt sich daraus, daß das Dibromid beim Erwärmen in Eisessig sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet. Durch Erwärmen einer solchen Lösung von 10 g Dibromid in 75 ccm Eisessig wurden 2.3 g *o*-Xylol erhalten. Wegen der leicht erfolgenden Abspaltung von Bromwasserstoff ist anzunehmen, daß das Dibromid zwei tertiäre Bromatome in 1.2-Stellung besitzt.

Eine weitere Folge der leichten Bromwasserstoffabspaltung ist, daß bei der Bromierung des Gemisches von 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) und *o*-Xylol nach der von Wibaut und Haak⁴) für das Cyclohexadien-(1.4) gegebenen Vorschrift nicht das Tetrabromid, sondern fast ausschließlich das bekannte 4.5-Dibrom-*o*-xylol entsteht; Schmp. 88° (Mischprobe); daneben wurden geringe Mengen einer unscharf bei 120–122° schmelzenden bromhaltigen Verbindung festgestellt.

1.2.4.5-Tetrabrom-1.2-dimethyl-cyclohexan (1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-tetrabromid): Das Tetrabromid kann durch Bromierung des Dibromids durch die berechnete Menge Brom in Chloroform unschwer erhalten werden: 20 g Dibromid wurden in 75 ccm Chloroform gelöst, dazu wurden erst einige Tropfen Brom gegeben unter Erhitzen bis nahe an den Siedepunkt des Chloroforms, dann unter Kühlen mit Wasser von 10° sehr langsam der Rest, insgesamt 12 g. Dann wurde mit 75 ccm Methanol verdünnt und das Tetrabromid im Eisschrank auskristallisieren gelassen. Ausb. 26 g (81.5% d.Th.); Schmp. 103–105° (aus Methanol).

$C_8H_{12}Br_4$ (427.9) Ber. Br 74.72 Gef. Br 74.40 (Carius)

Das Tetrabromid ist sterisch nicht einheitlich. Bei langsamem Eindunsten aus Chloroform oder aus viel heißem Methanol kommen zwei Kristallformen heraus, die man durch Auslesen trennen kann: lange, oft büschelförmig angeordnete Prismen (Schmp. 137° korr.) und kurze, derbe Prismen (Schmp. 126°). Beide Formen schmelzen nach dem Wiedererstarren wieder unscharf bei 104–107°, wandeln sich also leicht ineinander bis zu einem Gleichgewicht um. Sie lösen sich gut in Äther, Petroläther, Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Methanol, Äthanol und Eisessig.

1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) aus Tetrabromid: 11 g Tetrabromid, 75 ccm Eisessig und 12 g Zinkstaub wurden, wie beim Dibromid beschrieben, umgesetzt; die auch hier anfangs heftige Reaktion war nach 20 Min. beendet. Ausb. 2 g 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) (72% d.Th.).

Sdp.₁₂ 38–40°, n_D^{20} 1.4753, genau übereinstimmend mit dem aus Dibromid erhaltenen Kohlenwasserstoff.

1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) durch erneute Reduktion eines Gemisches von *o*-Xylol und Dihydro-*o*-xylol: 43 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, das auf Grund seines Brechungsindex (n_D^{20} 1.4863) 62% Dihydro-*o*-xylol enthielt, wurde nach der Methode von Birch in 400 ccm flüssigem Ammoniak mit 30 g (1.3 Grammatome) Natrium und 63 g (1.95 Mol) Methanol umgesetzt. Ausb. 39 g 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) (91% d.Th.).

Sdp.₁₁ 37–38°, d_4^{20} 0.8499, n_D^{20} 1.4760, M_D 35.90. Wasserstoffzahl 2.07; 0.03337 g Sbst., 16.2 ccm H₂-Aufnahme (20°, 730 Torr).

Nitroschlorid: Aus 2 ccm 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) in 2 ccm Eisessig wurde mit 2 ccm Äthylnitrit und 1 ccm konz. Salzsäure unter Eis-Kochsalz-Kühlung eine blaue Lösung erhalten. Beim Eindampfen i. Vak. bei Zimmertemperatur blieb ein blauer, fester Rückstand zurück, der, aus wenig Petroläther umkristallisiert, blaue Prismen von der Farbe des Kupfervitriols lieferte. Schmp. 109–110° (Zers.).

Titration mit Benzopersäure: Aus dem Dibromid hergestellter Kohlenwasserstoff: 0.1334 g in 50 ccm Chloroform verbrauchten nach Zugabe einer Benzopersäure-

lösung mit 85.5 mg aktivem Sauerstoff momentan 20 mg davon; nach 28 Stdn. war das zweite Atom bei einem Gesamtverbrauch von 39.2 mg aufgenommen (ber. für 1 Atom 19.73 mg).

Eine zum Vergleich durchgeführte Titration von 1-Methyl-cyclohexen-(1) ergab eine merklich langsamere Reaktion, wie sie auch für 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5) zu erwarten wäre. 0.18145 g 1-Methyl-cyclohexen-(1) verbrauchten bei Zugabe von 10 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform mit 44.96 mg aktivem Sauerstoff bei sofortiger Titration 27.68 mg, nach 30 Min. 28.32 mg, nach 2 Stdn. 29.90 mg (ber. für 1 Atom 30.19 mg).

1.2-Dimethyl-1.2-oxido-cyclohexen-(4)(II): 10 g 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) wurden mit 1000 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform (1 ccm = 2 mg aktiver O) behandelt. Überschüssige Benzopersäure und bei der Reaktion gebildete Benzoesäure wurden durch dreimaliges Ausschütteln mit 2*n* NaOH entfernt und die Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms i. Vak. bei Zimmertemperatur wurde der Rückstand i. Vak. destilliert; Sdp.₁₂ 52 bis 58°; Ausb. 7 g (61% d. Th.). Im Kolben blieb eine braune Schmiere zurück. Das Epoxyd wurde durch Fraktionieren über eine Vigreux-Kolonne gereinigt; viscose Flüssigkeit von angenehmem, charakteristischem Geruch.

Sdp.₁₂ 53–55°, d_4^{20} 0.9424, n_D^{20} 1.4639, M_D 36.45 (ber. nach Eisenlohr 35.92). Gibt die Bayersche Probe positiv.

trans-1.2-Dimethyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.2) (III): 5 g des ungesättigten Epoxyds wurden langsam in 250 ccm 2*n* Überchlorsäure eingetragen. Nach kurzem Schütteln ging alles Epoxyd unter leichter Erwärmung in Lösung. Nach Sättigen mit Kaliumcarbonat wurde mit Chloroform extrahiert und die Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms i. Vak. bei Zimmertemperatur blieb eine kristalline Masse zurück, die sich aus einer Mischung von Äther und Petroläther oder aus wenig Ligroin umkristallisieren ließ (2.8 g). Nadelchen vom Schmp. 84.5–85°. Gut löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton, schwerer in Äther und Petroläther.

trans-1.2-Dimethyl-cyclohexan-diol-(1.2) (IV): 0.8 g *trans*-1.2-Dimethyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.2) wurden in 30 ccm Methanol mit 1 g Raney-Nickel katalytisch hydriert; Aufnahme 110 ccm H₂. Nach dem Abdampfen des Alkohols Nadelchen aus Äther mit Petroläther oder aus wenig Ligroin; Ausb. 0.8 g; Schmp. 92–92.5° (korr.); (Nametkin und Delektorsky: 92–92.5°).

Zur Analyse wurde bei 65° i. Vak. getrocknet.

C₈H₁₆O₂ (144.2) Ber. C 66.62 H 11.18 Gef. C 66.55 H 11.20

1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan: 3 g 1.2-Dimethyl-cyclohexan-diol-(1.2) wurden im Rohr mit 20 ccm mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Es bildete sich eine ölige Schicht aus, die abgetrennt wurde. Der Rest des Ketons konnte aus der wäßr. Phase nach Übersättigen mit Ammoniumsulfat durch Ausäthern erhalten werden; Ausb. 1.8 g; Sdp.₁₂ 51–52°; nach Pfefferminz riechendes Öl.

Semicarbazon: Schmp. 140–141° aus wäßr. Alkohol (Nametkin und Meerwein: 141°).