

102. C. Harries und Hans von Splawa-Neyman: Über das sogenannte reine $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol und seine Molekularrefraktion.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eing. am 30. Jan. 1909, mitget. in d. Sitzung am 8. Febr. von Hrn. O. Mannich.)

Von Brühl, Eykman, Auwers, Klages und anderen Forschern ist in zahlreichen Untersuchungen dargetan worden, daß Körper mit konjugierter Doppelbindung eine Exaltation zwischen gefundener und berechneter Molrefraktion aufweisen.

Vor kurzem erschien nun eine Arbeit von Zelinsky und Gorsky¹⁾ über die Cyclohexadiene, in der das $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol und ein Homologes beschrieben wurden. Aus den Ergebnissen der optischen Untersuchung wurde gefolgert, daß »die Cyclohexadiene ungeachtet der in ihnen befindlichen konjugierten Doppelbindungen keine optische Exaltation bemerken lassen«.

Brühl²⁾ hat dann in einleuchtender Weise darauf hingewiesen, daß die absolute Reinheit der in Frage kommenden Substanzen keineswegs endgültig festgelegt sei, und davor gewarnt, bei so leicht veränderlichen Produkten zu früh aus den gefundenen Konstanten endgültige Schlüsse zu ziehen.

Schneller, als man wohl glauben konnte, ist es uns gelungen, diese Ausführungen Brühls experimentell zu bekräftigen.

Das $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol, nach der Methode von Crossley³⁾ und Zelinsky gewonnen, ist in der Tat kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und Cyclohexen. Bei der Behandlung von 1,2-Dibromcyclohexan mit Chinolin findet also wahrscheinlich eine partielle Reduktion statt⁴⁾.

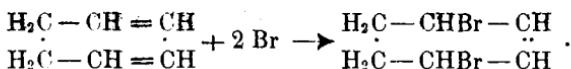
Crossley hat seinerzeit in einer sorgfältigen Untersuchung gezeigt, daß in dem Kohlenwasserstoff, welcher durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus 1,2-Dibromcyclohexan vernittels Chinolin entsteht, kein 1,4-Cyclohexadien enthalten ist, indem er nachwies, daß er nur 2 Atome Brom aufnimmt, während das 1,4-Cyclohexadien 4 Atome Brom unter Bildung eines festen Tetrabromids addiert. Die Addition

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2479 [1908]. ²⁾ ibid. **41**, 3712 [1908].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **85**, 1403 [1906].

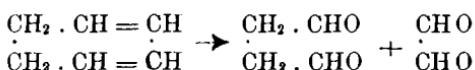
⁴⁾ v. Baeyer hat Ann. d. Chem. **278**, 108 [1893] vor 16 Jahren die merkwürdige Bemerkung gemacht, daß bei der Behandlung von 1,2-Dibromcyclohexan aus Cyclohexen mit Chinolin das letztere regneriert werde. Diese Angabe ist aber nur bedingt richtig.

von nur 2 Atomen Brom erklärt sich aus der Natur der konjugierten Doppelbindung nach Thiele:

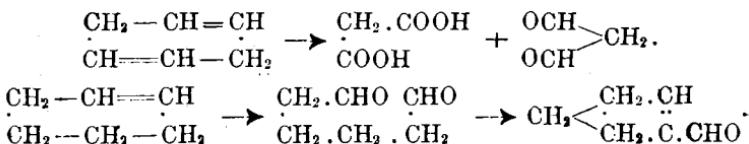


Diesen Ausführungen Crossleys kann man sich ohne weiteres anschließen. Indessen hat ihn seine Methode verhindert, die Beimengung von Cyclohexen zu beobachten, obwohl die Angabe eines so erfahrenen Experimentators wie Baeyer offenbar darauf hinwies. Denn Cyclohexen addiert auch glatt 2 Atome Brom, und es dürfte bei dem hohen Molekulargewicht der Bromide kaum möglich sein, durch analytische Methoden scharf zu unterscheiden, ob ein Gemisch von Cyclohexendibromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2 = 240$ und Cyclohexandibromid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2 = 242$ oder ob reine Produkte vorliegen.

In der Ozon-Methode besitzen wir nun ein geeignetes Mittel zur Entscheidung dieser Fragen. War der Kohlenwasserstoff wirklich reines $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien, so durften sich unter den Spaltungsprodukten der Ozonide nur Succindialdehyd bzw. seine Abkömmlinge und Glyoxal bzw. Oxalsäure auffinden lassen.



Bei Anwesenheit von $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien sollten Malondialdehyd bzw. Malonsäure, bei der von Cyclohexen¹⁾ aber Adipindialdehyd bzw. seine Abkömmlinge nachgewiesen werden können.



Bei der Ausführung des Versuchs erhielten wir nun neben Succindialdehyd Adipindialdehyd, aus dem sich unter Wasserabspaltung der Cyclopenten-aldehyd von v. Baeyer und v. Liebig²⁾ leicht bildet. Der durch seine Eisenchlorid-Reaktionen scharf zu erkennende Malondialdehyd von Claisen³⁾ wurde nicht beobachtet. Aus dieser Beimengung des Cyclohexens erklärt es sich, warum die optischen Konstanten und das spez. Gewicht des $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzols so auffallend niedrig gefunden wurden. Zur Darstellung von ganz reinen Dihydrobenzolen, d. h. von solchen, die nicht Gemische von Doppelbindungs-isomeren sind, müssen wohl oder übel neue Methoden ersonnen werden.

¹⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2846 [1906], **41**, 3556 [1908].

²⁾ Diese Berichte **31**, 2108 [1898]. ³⁾ Diese Berichte **36**, 3668 [1903].

Unsere Ozon-Methode hat sich aber als diagnostisches Hilfsmittel zur Bestimmung der Reinheit von ungesättigten Körpern wieder bewährt; es gehört jedoch Erfahrung und experimentelles Geschick zu ihrer richtigen Ausnutzung.

Experimentelles.

28 g Tetrahydrobenzol wurden in Eisessig bromiert, das durch Wasser daraus abgeschiedene rohe Dibromcyclohexan (ca. 76 g) wurde mit Bicarbonat und Wasser von Essigsäure befreit, sorgfältig getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Es resultierten 60 g reines *o*-Dibromcyclohexan vom konstanten Sdp. 96° unter 12 mm Druck.

Dieses wurde nach Crossleys Vorschrift in 2 Portionen mit frisch destilliertem Chinolin zur Reaktion gebracht, die vereinigten Destillate von neuem mit Chinolin gemischt und abermals destilliert. Das so erhaltene Rohprodukt gab nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure, Trocknen über Chlorcalcium und Fraktionieren über Natrium 10 g reinen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 80—81°. Die Konstanten von Zelinsky und Gorsky und die unserigen sind wohl als ähnlich anzusehen¹⁾.

$$\text{Zelinsky und Gorsky: } \begin{cases} d_4^{20} = 0.8376 \\ n_D^{20} = 1.4700 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \text{gef. Mol.-Ref. 26.66} \\ \text{ber. } \frac{1}{2} 26.83. \end{array} \right.$$

$$\text{Die unserigen: } \begin{cases} d_4^{22} = 0.8302 \\ n_D^{22} = 1.46420 \\ n_a^{22} = 1.46065, \quad n_\gamma^{22} = 1.48225. \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \text{gef. Mol.-Ref. 26.60} \\ \text{ber. } \frac{1}{2} 26.83. \end{array} \right.$$

$$\text{Crossley: } \begin{aligned} d_{40}^{15.4^\circ} &= 0.83659, \quad d_{25.0}^{25^\circ} = 0.8296 \quad H_\alpha = 1.46371 \quad (15.4^\circ). \\ H_\gamma &= 1.48493. \end{aligned}$$

Der Kohlenwasserstoff absorbiert übrigens beim Stehen an der Luft leicht Sauerstoff und scheidet dann einen zühen, klebrigen Sirup ab von sehr explosiven Eigenschaften, wahrscheinlich ein Peroxyd.

Verhalten gegen Ozon.

Nach den Erfahrungen, die früher beim *A*^{1,3}-Dihydrotoluol²⁾ gemacht worden sind, konnte erwartet werden, daß das *A*^{1,3}-Dihydrobenzol nur schwierig mit 2 Molekülen Ozon in Reaktion treten würde. Wir haben lange experimentiert, ehe wir fanden, daß Dihydrobenzol

¹⁾ Ein anderes Präparat ergab wieder Werte, die mit denen von Crossley recht scharf übereinstimmen. Das Dihydrobenzol scheint daher eine wechselnde Zusammensetzung zu haben.

²⁾ Diese Berichte 41, 1700 [1908].

sich am besten in Eisessig ozonieren läßt. Dabei erhielt man ein festes und ein öliges Ozonid; die Analysenzahlen liegen bei beiden zwischen den für Mono- und Diozonid des Dihydrobenzols berechneten Werten. Das ist ja nicht verwunderlich, wenn Cyclohexen zugegen ist; allein es scheint auch darin seine Erklärung zu finden, daß A^3 -Dihydrobenzol leicht nur ein Molekül Ozon, das zweite schwierig zu binden vermag.

9 g Kohlenwasserstoff wurden in 40 g Eisessig gelöst und so lange mit 10-prozentigem Ozon behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit Bromeisessig nicht mehr entfärbte. Der Prozeß dauerte ausnahmsweise lange und beanspruchte ca. 15—16 Stunden. Gegen Ende desselben wurde die ganze Masse dickflüssig und erstarrte über Nacht zu einer Gallerte. Die Hauptmenge des Eisessigs ließ sich durch Abpressen von der Gallerte entfernen, welche dann wiederholt mit Äther gewaschen wurde. Wir erhielten so nach dem Trocknen im Vakuum 7 g eines weißen, festen, vollkommen staubtrocknen Körpers, der sich als sehr schwer löslich erwies. Er ist nicht ungefährlich und explodiert heftig beim schnellen Erhitzen; vorsichtig erhitzt schmilzt er bei ca. 85° unter Aufschäumen.

0.1736 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.1012 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 46.34, » 6.52.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$. Ber. C 40.91, H 4.5.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. » » 55.38, » 7.7.

Aus dem Eisessig bzw. dem zum Waschen des festen Ozonids gebrauchten Äther ließen sich durch Eindampfen im Vakuum noch 5 g eines dicken, ebenfalls explosiven Öles von Ozonid-Eigenschaften gewinnen. Dasselbe wurde zur Analyse aus Essigester durch Ligroin umgefällt und im Vakuum getrocknet.

0.1234 g Sbst.: 0.2176 g CO_2 , 0.0872 g H_2O .

Gef. C 48.09, H 7.90.

Beide Ozonide sind Gemische, wie die Untersuchung ihrer Spaltungsprodukte anzeigen.

Spaltung der Ozonide. Wasser ließ sich bei der Zersetzung der Ozonide nicht anwenden, weil sie schwer davon verändert werden und gewöhnlich beim Erhitzen auf dem Wasser explodieren. Wir benutzten daher Eisessig. Auch hier gebrauchten wir die Vorsicht, die Reaktionsflüssigkeit zunächst auf 50° im Wasserbade zu erwärmen, und dann die Temperatur langsam bis auf 100° zu steigern. Das feste Ozonid, ca. 6.8 g, löste sich in 40 ccm Eisessig langsam auf und zersetzte sich unter Entwicklung eines brennbaren Gases. Nun wurde der Eisessig

im Vakuum bei ca. 35° Heizbadtemperatur abgedampft und der Rückstand fraktioniert.

Wir erhielten 3. Fraktionen:

I. Sdp. 40—70°, 10 mm Druck, ca. 2 g
II. » 70—150°, — — — » 2 »
III. Rückstand — — — » 2.8 ».

Der abdestillierte Eisessig enthält nicht unbedeutende Mengen von Succindialdehyd. Durch Zusatz von eissigsaurem Nitrophenylhydrazin erhielten wir 0.4 g des bei 185° schmelzenden Succindialdehyd-bis-nitrophenylhydrazons¹⁾.

Die Fraktion I war dickflüssig, beinahe farblos glasig; sie besteht aus ziemlich reinem Succindialdehyd, wie sich durch Pyrrolreaktion, Reduktionsvermögen und den Schmelzpunkt des Succindialdehyd-bis-phenylhydrazone²⁾ konstatieren ließ. Allerdings mußte das letztere mehrfach aus Alkohol umkristallisiert werden, bis der Schmelzpunkt von 122—123° erhalten werden konnte.

Die Fraktion II bildete ein etwas leichter flüssiges Öl, welches bräunlich gefärbt war. Es besaß den charakteristischen Geruch des Adipindialdehyds von Wohl und Schweitzer³⁾; der Hauptanteil siedete bei 90—100°. Da der Adipindialdehyd nicht leicht zu reinigen war, weil er naturgemäß etwas Succindialdehyd beigemengt enthielt, ließen wir die Fraktion II über Nacht stehen, um die bekannte Umwandlung des Adipindialdehyds in Cyclopenten-aldehyd, der leichter zu charakterisieren ist, zu begünstigen. Wir fraktionierten von neuem und erhielten jetzt ein Öl, welches erheblich niedriger, von 50—70° unter 10 mm Druck, sott. Dasselbe bildete ein schwach gelb gefärbtes Liquidum (0.7—0.8 g) von charakteristisch stechend bittermandelartigem Geruch. Zur weiteren Identifizierung bereiteten wir in methylalkoholischer Lösung das Semicarbazon, welches sich nach kurzer Zeit in fast reinen, sechseckigen Blättchen abschied. Das Semicarbazon des Succindialdehyds fällt wegen seiner großen Löslichkeit in Wasser nicht aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 70-proz. Alkohol erhielten wir bereits den genauen Schmp. 208—209°⁴⁾.

Der Rückstand III wurde mit heißem Wasser zur Isolierung der Säuren behandelt; es ergab sich dabei beim Eindampfen des wäßrigen Auszugs ein Gemisch von Säuren, die sich ihrer geringen Menge

¹⁾ Diese Berichte 39, 3673 [1906].

²⁾ Ciamician und Zanetti, diese Berichte 23, 1784 [1890].

³⁾ Diese Berichte 39, 890 [1906].

⁴⁾ Die Analyse ergab ber. für $C_7H_{11}ON_3$ 27.5 N, gef. 27.4 N. v. Baeyer und Liebig, Wohl und Schweitzer, loc. cit.

wegen nicht weiter verarbeiten ließen; der größte Teil war verharzt. Glyoxal konnte nicht aufgefunden werden; es ist dies nicht besonders auffällig, da dieses Produkt selten bei der Zersetzung der Ozonide beobachtet wird. Möglicherweise führt die anfänglich erwähnte Gasentwicklung von einem Zerfall des Glyoxals in Kohlenoxyd bezw. Koblendioxyd her.

Das ölige Ozonid wurde in 20 ccm Eisessig genau in derselben Weise wie vorhin beschrieben, erwärmt. Bei der Verarbeitung erhielten wir aus 5 g:

Fraktion I,	bis 40°, 0.6 g
Fraktion II,	40—160°, 1.2 »
Rückstand	2 ».

Fraktion I bestand aus Succindialdehyd und etwas Eisessig; Fraktion II ergab nach 12-stündigem Stehen beim nochmaligen Destillieren ein bei 45—70° siedendes Öl, welches in das Semicarbazon übergeführt wurde. Dabei schied sich wieder das Semicarbazon des Cyclopenten-aldehyds vom Schmp. 208—209° in kleiner Menge ab.

Bei der Zerlegung der Ozonide mit Eisessig scheint also die Bildung der Aldehyde gegenüber derjenigen der Säuren begünstigt zu sein.

Die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte der Ozonide ließ sich hauptsächlich wegen der Flüchtigkeit der entstehenden Aldehyde mit Eisessig nicht genau genug durchführen, als daß man sagen könnte, wie sich das prozentuale Verhältnis des Gemisches von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und Cyclohexen in dem Kohlenwasserstoff aus 1,2-Dibromcyclohexan gestaltet; nach unserer Meinung sind aber mindestens 10% an dem letzteren vorhanden, und das würde schon genügen, um die physikalischen Konstanten des $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiens erheblich zu beeinflussen. Die Reinheit aller Dihydrobenzole, welche mit der Chinolin-Methode erhalten worden sind, ist daher zu beanstanden.

Hrn. Dr. Ludwig Tank, der diese Untersuchung durch Nachprüfung kontrolliert hat, danken wir herzlich.
