

Mitteilungen.

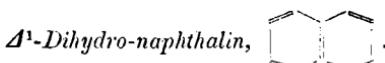
390. K. v. Auwers: Spektrochemische Notizen:

I. Hydrierte Naphthaline. II. Spektrochemisches Verhalten von Acenaphthen-Derivaten. III. Die Haworthschen Dimethyl-cyclohexadiene.

(Eingegangen am 2. Oktober 1913.)

J

Auf Veranlassung von Hrn. F. Straus habe ich die spektro-chemischen Konstanten der von ihm und Lemmel dargestellten isomeren Dihydro-naphthaline bestimmt und im Anschluß daran auch das 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin und das Dekahydro-naphthalin optisch untersucht.



Das von Hrn. Straus übersandte, sehr reine Präparat ging bei der ersten Destillation unter 16 mm Druck völlig konstant bei 89° über; bei einer zweiten Destillation wurde $\text{Sdp.}_9 = 78^{\circ}$ gefunden. Straus und Lemmel¹⁾ geben in Übereinstimmung damit $\text{Sdp.}_{12} = 84-85^{\circ}$ an; Willstätter und King²⁾: $\text{Sdp.}_{16} = 84.5^{\circ}$.

Dichte: I. $d_4^{18.2} = 0.9982$; daraus $d_4^{18.1} = 0.9983$ und $d_4^{20} = 0.997$.

$$\text{II. } d_4^{18.15} = 0.9977; \quad \Rightarrow \quad d_4^{18.3} = 0.9976 \quad \Rightarrow \quad d_4^{20} = 0.996.$$

Straus und Lemmel fanden $d_4^{10.5} = 1.0031$, woraus sich $d_4^{20} = 0.995$ berechnet. Willstätter und King: $d_4^{20} = 0.997$.

Indices: I. $n_g = 1.57655$, $n_D = 1.58326$, $n_3 = 1.60101$, $n_v = 1.61738$ bei 18.1° .

$$\text{II. } n_x = 1.57637, n_p = 1.58317, n_\beta = 1.60088, n_\gamma = 1.61720 \rightarrow 18.3\%$$

	M _α	M _D	M _β - M _α	M _γ - M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₀ 4 . . .	41.80	42.11	1.03	1.65
Gef. { I	43.16	43.57	1.49	2.46
{ II	43.18	43.59	1.49	2.46
EM (Mittel)	+ 1.37	+ 1.47	+ 0.46	+ 0.81



Auch dieses Straussche Präparat war sehr rein. Es bildete harte Krystalle, die den richtigen Schmelzn. 25° besaßen, und

¹⁾ B. 46, 236 [1913]. ²⁾ B. 46, 531 [1913].

siedete unter 9.5 mm Druck konstant bei 84°. Straus und Lemmel: $\text{Sdp.}_{17} = 94.5^\circ$. Die erste Reihe von Bestimmungen wurde an dem Originalpräparat ausgeführt, die zweite nach dessen Destillation.

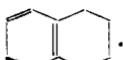
I. $d_4^{34.1} = 0.9928$; daraus $d_4^{33.3} = 0.9935$ und $d_4^{20} = 1.005$.

$n_\alpha = 1.54963$, $n_D = 1.55474$, $n_\beta = 1.56730$, $n_\gamma = 1.57861$ bei 33.3°.

II. $d_4^{32.7} = 0.9928$; daraus $d_4^{20} = 1.004$.

$n_\alpha = 1.54992$, $n_D = 1.55489$, $n_\beta = 1.56752$, $n_\gamma = 1.57866$ bei 32.7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}$ [4]	41.80	42.11	1.03	1.65
Gef. { I.	41.69	42.01	1.11	1.81
II.	41.74	42.05	1.09	1.79
EM (Mittel)	- 0.08	- 0.08	+ 0.07	+ 0.15

1.2.3.4 - *Tetrahydro-naphthalin*, .

Zur Untersuchung kamen drei verschiedene Präparate, die ich der Güte der HHrn. v. Braun, Straus und Willstätter verdanke. Das erste war aus Phenyl-butylchlorid durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid dargestellt worden; das zweite durch Reduktion von Δ^1 -Dihydro-naphthalin mit Palladium und Wasserstoff; das dritte aus dem gleichen Material durch Einwirkung von Platin und Wasserstoff in essigsaurer Lösung.

In ihrem chemischen Verhalten stimmten alle drei Präparate überein, d. h. sie färbten sich an der Luft nicht gelb und waren in der Kälte — bei nicht zu langer Einwirkungsdauer — beständig gegen Brom und Kaliumpermanganat. Auch die Siedepunkte der drei Proben waren ungefähr gleich. Dagegen unterschied sich das aus Phenyl-butylchlorid dargestellte Produkt sowohl in der Dichte wie im Brechungsindex wesentlich von den beiden anderen, die unter sich auch in diesen Beziehungen gleichartig waren¹⁾. Durch eine genaue optische und thermochemische Untersuchung konnte mein Kollege W. A. Roth feststellen, daß das Braunsche Präparat trotz der auf seine Herstellung verwandten Mühe, vermutlich infolge einer Nebenwirkung des Aluminiumchlorids, nicht ganz einheitlich war. Näheres darüber soll demnächst an andrem Ort veröffentlicht werden;

¹⁾ Die Bemerkung von Willstätter und King (B. 46, 533 [1913]), daß das von ihnen erhaltene Tetrahydro-naphthalin mit den Angaben von J. v. Braun und H. Deutsch (B. 45, 1270 [1912]) übereingestimmt habe, bezieht sich offenbar, wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, nur auf das chemische Verhalten der einzelnen Produkte.

hier mögen nur die an den Straus-Willstätterschen Proben ausgeführten Bestimmungen wiedergegeben werden, da diese Präparate als rein angesehen werden durften.

Präparat von Hrn. Straus.

I. Sdp.₁₇ = 90.8—91.2°. — $d_4^{21.4}$ = 0.9694; daraus d_4^{20} = 0.971.
 n_a = 1.53765, n_D = 1.54222, n_β = 1.55405, n_γ = 1.56424 bei 21.4°.

Präparat von Hrn. Willstätter.

Die Substanz wurde vor (II) und nach (III) der Destillation untersucht.

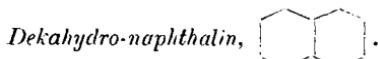
II. $d_4^{17.6}$ = 0.9738; daraus d_4^{20} = 0.972.

n_a = 1.54057, n_D = 1.54529, n_β = 1.55734, n_γ = 1.56782 bei 17.6°

III. Sdp.₇₆₄ = 206—207°. — $d_4^{18.0}$ = 0.9732; daraus $d_4^{17.8}$ = 0.9734 und d_4^{20} = 0.971.

n_a = 1.54021, n_D = 1.54511, n_β = 1.55709, n_γ = 1.56765 bei 17.8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12} \text{[3]}$	42.30	42.58	0.94	1.51
I.	42.60	42.90	1.08	1.74
Gef. II.	42.60	42.91	1.09	1.77
III.	42.59	42.91	1.10	1.78
EM (Mittel)	+ 0.30	+ 0.33	+ 0.15	+ 0.25



Das von Hrn. Willstätter zur Verfügung gestellte Präparat war durch Reduktion von Naphthalin mit Wasserstoff und Platin in Eisessig dargestellt worden. Es erwies sich als völlig gesättigt und siedete unter 764 mm Druck bei 190.4—191.2°. Willstätter und King¹⁾: Sdp.₇₁₇ = 188.5—190.5°; Leroux²⁾: Sdp. = 187—188°; Ipatiew³⁾: 189—191°.

$d_4^{18.1}$ = 0.8951; daraus $d_4^{18.0}$ = 0.8952 und d_4^{20} = 0.894. Leroux fand eine wesentlich geringere Dichte, nämlich d^{20} = 0.877 oder d_4^{20} = 0.876.

n_a = 1.47789, n_D = 1.48035, n_β = 1.48638, n_γ = 1.49154 bei 18.0°. — n_D^{20} = 1.4795 Leroux: 1.4675.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}$	43.79	43.98	0.66	1.08
Gef.	43.66	43.85	0.66	1.06
EM	— 0.13	— 0.13	± 0.00	— 0.02

¹⁾ B. 46, 1475 [1913]. ²⁾ C. r. 139, 672 [1904]. ³⁾ B. 40, 1287 [1907].

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der Dichten, Brechungsindices und spezifischen optischen Exaltationen der untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Die zum Vergleich beigefügten Konstanten des Naphthalins sind aus den Beobachtungen von Nasini und Bernheimer¹⁾ berechnet.

	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	
Naphthalin	—	—	+ 2.08	+ 2.20	+ 58 %	—	—
Δ^1 -Dihydro-naphthalin	0.996	1.5824	+ 1.05	+ 1.13	+ 45 »	+ 49 %	
Δ^2 -Dihydro-naphthalin	1.005	1.5607	— 0.06	— 0.06	+ 7 »	+ 9 »	
Tetrahydro-naphthalin	0.971	1.5437	+ 0.23	+ 0.25	+ 16 »	+ 17 »	
Dekahydro-naphthalin	0.894	1.4795	— 0.09	— 0.09	± 0 »	— 2 »	

Daß die Dichten und Brechungsindices der Körper mit zunehmender Hydrierung sinken, ist eine altbekannte Erscheinung.

Das optische Verhalten der isomeren Dihydro-Derivate stimmt vollkommen zu ihrer von Straus festgestellten Konstitution. Die Δ^1 -Verbindung, in deren Molekül eine aktive Konjugation vorhanden ist, entspricht in ihrem Bau den Styrolen mit unverzweigter Seitenkette. Da für diese Substanzen die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion im Mittel + 1.10 und + 45 % beträgt²⁾, so ist die Übereinstimmung vorzüglich.

Für das Δ^2 -Derivat ohne aktive Konjugation, das als disubstituiertes Benzolderivat aufgefaßt und etwa mit dem *o*-Xylol verglichen werden darf, könnte man zunächst nach dieser Analogie für $E\Sigma$ Refr. etwa + 0.2 bis + 0.8 erwarten und für $E\Sigma$ Disp. einen zwischen + 15 % und + 18 % liegenden Wert, wie er für viele Benzolderivate charakteristisch ist. Dies trifft nun nicht zu, denn die Refraktion bleibt hinter dem berechneten Wert etwas zurück, und die Exaltation der Dispersion ist geringer als eben angegeben. Aber der selben kleinen Anomalie begegnet man beim Tetrahydro-benzol. Aus den gut übereinstimmenden Beobachtungen mehrerer Forscher an Präparaten verschiedener Herkunft ergibt sich nämlich, daß das Cyclohexen eine mittlere Depression der spezifischen Refraktion von — 0.26 besitzt und auch seine Dispersion um ungefähr — 4 % zu klein ist. Berücksichtigt man diese Tatsache und andererseits die Beobachtungen an bisubstituierten Benzolderivaten, so ergibt sich, daß die spektrochemischen Konstanten des Δ^2 -Dihydro-naphthalins regelrechte Mittelwerte sind und nichts Befremdendes bieten. Die Tatsache, daß das Cyclohexen und das »Benzo-cyclohexen« dieselbe

¹⁾ G. 15, 85 [1885].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 28 [1911].

optische Anomalie aufweisen, ist vom spektrochemischen Standpunkt aus sehr bemerkenswert, doch läßt sich die Ursache dieser Erscheinung vorläufig noch nicht mit Sicherheit angeben.

Das Tetrahydro-Derivat verhält sich nach dem oben Gesagten spektrochemisch genau wie ein Biderivat des Benzols.

Ob die leichte Depression, die beim Dekahydro-naphthalin beobachtet worden ist, dem Körper wirklich zukommt, mag dahingestellt sein, da bisher nur eine Bestimmungsreihe an einem Präparat vorliegt. Jedenfalls ist aber die Verbindung optisch annähernd normal, was den allgemeinen Regeln entspricht.

Ein Vergleich des Naphthalins und des Δ^1 -Dihydro-naphthalins endlich zeigt, daß die erste Verbindung mit zwei aktiven Konjugationen wesentlich stärker exaltiert ist als die zweite, die nur eine besitzt. Daß es sich jedoch hierbei nicht um eine feste Regel handelt, wurde kürzlich an dem Beispiel des Benzoylchlorids und *o*-Phthalylchlorids gezeigt¹⁾.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. E. Lange, der mich bei dieser Arbeit mit gewohnter Sorgfalt unterstützt hat, sage ich besten Dank. Ebenso danke ich aufrichtig den Hrn. v. Braun, Straus und Willstätter für die Zuwendung von Präparaten, die zum Teil eigens für die Zwecke dieser Untersuchung hergestellt wurden.

II.

Vor kurzem haben H. Crompton und W. R. Smyth²⁾ die spektrochemischen Konstanten des Acenaphthens und dreier Monohalogen-Derivate dieses Körpers bestimmt. Das theoretische Ergebnis ihrer Arbeit fassen sie in folgenden Worten zusammen:

»The general agreement between the observed and the calculated values for the refractions of acenaphthene and its monohalogen derivatives show that there is nothing abnormal in the optical behaviour of these compounds. Although in the production of acenaphthene from naphthalene a five-carbon-atom ring is formed, this has no perceptible influence on the refraction, the case fully resembling that of cyclopentane, which is also optically normal.«

In diesen Worten ist Wahres und Mißverständliches durcheinander geworfen, so daß eine kurze Richtigstellung geboten erscheint, damit keine Verwirrung hervorgerufen wird.

Richtig ist, daß beim Übergang vom System des Naphthalins zu dem des Acenaphthens eine Änderung des optischen Charakters nicht stattfindet; wie denn überhaupt bisher gesättigte Fünfringe sich in keinem Fall als Träger irgendwelcher optischer Anomalien er-

¹⁾ Auwers und Schmidt, B. 46, 459 [1913].

²⁾ Soc. 103, 1302 [1913].

wiesen haben. Irreführen könnte dagegen die Angabe, daß das Acenaphthen und seine Derivate optisch normal wie das Cyclopentan seien. Die Autoren kommen zu diesem Ausspruch, weil sie die »theoretischen« Molrefraktionen ihrer Körper nicht in der üblichen Weise aus den Atomrefraktionen von C, H und F^{a} berechnen, sondern den von Nasini und Bernheimer¹⁾ — nicht von Brühl, wie irrtümlich angegeben wird — experimentell gefundenen Wert von M_a für Naphthalin zur Grundlage ihrer weiteren Rechnungen machen, ohne zu berücksichtigen oder mitzuteilen, daß in jener Zahl bereits eine sehr beträchtliche Exaltation steckt, die dann in alle weiteren Werte eingeht.

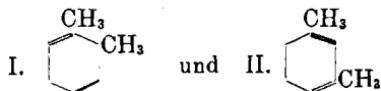
Aus den von Crompton und Smyth gefundenen Molrefraktionen berechnen sich für die von ihnen untersuchten Körper folgende »spezifische Exaltationen«:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta} - \Sigma_a$
Acenaphthen	+ 1.64	+ 1.72	+ 64 %
3-Chlor-acenaphthen	+ 1.26	+ 1.33	+ 55 »
3-Brom-acenaphthen	+ 1.26	+ 1.34	+ 61 »
3-Jod-acenaphthen	+ 0.87	+ 0.93	+ 55 »

Diese Zahlen bieten zwar im einzelnen manches Auffallende, zeigen aber deutlich, daß die Verbindungen samt und sonders stark optisch exaltiert sind, während das Cyclopentan tatsächlich keine optischen Anomalien aufweist.

III.

Unter den neueren Beiträgen zur Kenntnis der Cyclohexadiene befindet sich eine Arbeit von Haworth²⁾, in der u. a. zwei Dimethyl-cyclohexadiene beschrieben werden. Die beiden Kohlenwasserstoffe, die aus dem 1-Methyl-cyclohexen-6-on-2 und dem 1-Methyl-cyclohexen-1-on-3 mit Magnesiumjodmethyle gewonnen wurden, sollen nach dem Autor den Formeln



entsprechen; auch wird hervorgehoben, daß die erste Substanz in ihren Eigenschaften mit Piccards Cantharen übereinzustimmen scheine.

Das zweite Produkt ist bereits vor einigen Jahren von Hrn. W. Murawski³⁾ und mir dargestellt worden. Unsere Beobachtungen über

¹⁾ G. 15, 85 [1885].

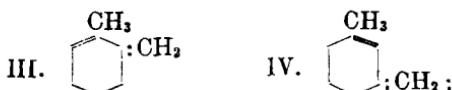
²⁾ Soc. 103, 1242 [1913].

³⁾ Vergl. Inaug.-Dissert., Greifswald 1911.

die physikalischen Konstanten des Körpers stimmen gut mit den Angaben von Haworth überein, wie folgender Vergleich zeigt:

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}
Haworth	135—136°	0.8373	1.4856
Auwers und Murawski ¹⁾ .	134—138°	0.8371	1.4851

Meiner Ansicht nach kommt jedoch der Verbindung die Formel IV zu und dem Isomeren die Formel III:



oder richtiger gesagt, beide Produkte werden meines Erachtens zum größten Teil aus diesen Substanzen bestehen. Die Gründe für diese Auffassung habe ich ausführlich in einer früheren Arbeit²⁾ dargelegt, in der eine Reihe von Homologen des Körpers II oder IV beschrieben worden ist. Hier sei nur noch einmal kurz daran erinnert, daß Verbindungen vom Schema I und II, die eine gestörte Konjugation endocyclischer Doppelbindungen im Molekül enthalten, nach allen bisherigen Erfahrungen voraussichtlich ähnlich wie das α -Phelandren nur sehr schwache optische Exaltationen besitzen werden, während sich für die fraglichen Substanzen die spezifischen Exaltationen $E\Sigma_D = +0.58$ und $+0.93$ berechnen. Daß bei der ersten Verbindung das Brechungsvermögen weniger erhöht ist als bei der zweiten, ist eine Wirkung der zentralen Störung ihrer Konjugation³⁾.

Für die auf optischem Wege erschlossene Konstitution der von Peters und mir untersuchten Körper konnte auch ein chemischer

¹⁾ Mittel zweier gut übereinstimmender Beobachtungsreihen an zwei verschiedenen Präparaten.

Die eine Bestimmungsreihe ist bereits veröffentlicht worden (Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 10 [1911]); die zweite, die sich auf ein besonders reines Präparat bezieht, sei hier mitgeteilt.

$d_4^{15.8} = 0.8397$; daraus $d_4^{16.2} = 0.8395$. — $n_a = 1.48168$, $n_D = 1.48602$, $n_\gamma = 1.49737$, $n_\gamma = 1.50776$ bei 16.2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}\bar{2}$	35.78	36.01	0.75	1.20
Gef.	36.69	36.97	1.01	1.68
EM	+ 0.91	+ 0.96	+ 0.26	+ 0.48
$E\Sigma$	+ 0.84	+ 0.89	+ 35 %	+ 40 %

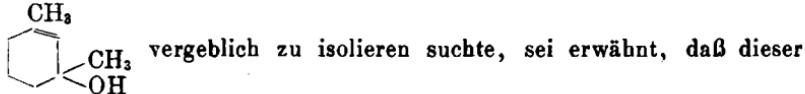
²⁾ Auwers und Peters, B. 43, 3076 [1910].



³⁾ Wie sich eine Verbindung  optisch verhalten würde, läßt sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen.

Beweis erbracht werden; es ist daher zu hoffen, daß dies auch bei den hier besprochenen Verbindungen gelingen wird.

Da Haworth bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs IV aus dem Keton das als Zwischenprodukt auftretende Carbinol



Körper ohne Schwierigkeit erhalten wird, wenn man das aus 1-Methylcyclohexen-1-on-3 (30 g), Jodmethyl (42 g) und Magnesium (7 g) in ätherischer Lösung dargestellte Reaktionsgemisch in eiskalte Salmiaklösung eingießt, die abgehobene ätherische Schicht über Natriumsulfat trocknet und dann den Äther in einem Strom von trocknem Wasserstoff bei gelinder Temperatur abdestilliert.

Das reine 1,3-Dimethyl-cyclohexen-1-ol-3, eine wasserklare Flüssigkeit, siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 75°.

0.1631 g Sbst.: 0.4556 g CO_2 , 0.1705 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 76.1, H 11.2.

Gef. » 76.2, » 11.7.

$d_4^{16.4} = 0.9336$; daraus $d_4^{17.5} = 0.9327$. — $n_a = 1.47417$, $n_D = 1.47711$, $n_\beta = 1.48458$, $n_\gamma = 1.49076$ bei 17.5°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}'$ [1].	37.81	38.00	0.66	1.07
Gef.	38.01	38.21	0.71	1.13
EM	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.05	+ 0.06

Greifswald, Chemisches Institut.

391. H. Ost: Zur Verzuckerung der Cellulose.

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Willstätter und Zechmeister beschreiben B. 46, 2401 [1913] eine Hydrolyse der Cellulose mit Salzsäure; sie lösen 1 g Cellulose in 100 ccm 40—41-prozentiger Salzsäure bei Zimmertemperatur in wenigen Augenblicken auf und finden, daß Drehungs- und Reduktionsvermögen nach 28 Stunden eine ziemlich glatte Verzuckerung bis zu Dextrose anzeigen. Sie ziehen dann eine Parallele zu der Verzuckerung der Cellulose mit Schwefelsäure nach Ost und Wilkening¹⁾ und meinen, daß uns nur eine Verzuckerung von 56—83% der berechneten gelungen sei. Diese Parallele bedarf der Berichtigung.

Ost und Wilkening lösen nach dem Vorgange Flechsigs 5 g Cellulose in 50 ccm Schwefelsäure von 72% Gehalt bei Zimmer-

¹⁾ Ch. Z. 84, 461 [1910].