

Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 74,83, H 8,34.

Mol.-Gew. (Sdp.-Erhöb. in Aceton). Ber. 192, Gef. 215.

Es entsteht bei der Hydratation des Oxyds hauptsächlich *cis*- neben wenig *trans*-Diol. Das ist aber die Folge einer Nebenreaktion; unter den Umständen der Hydratation, Kochen mit verd. Schwefelsäure, geht das *trans*-Diol größtenteils in *cis*-Diol über. Wir haben dies merkwürdige Verhalten durch einen besonderen Versuch festgestellt⁹⁾.

Nametkin und Iwanoff (l.c., S.1806) haben bei der Hydratation des Oxyds durch 6-stdg. Kochen mit Wasser im geschlossenen Rohre bei 110° nur das *cis*-Diol gewonnen, das auch hier sekundär aus dem *trans*-Diol entstanden ist. Merkwürdigerweise haben sie bei der Oxydation des Phenyl-1- β -1,2-cyclohexens mit KMnO_4 nur eine schwere, nicht krystallisierende Flüssigkeit bekommen.

M. Le Brazidec¹⁰⁾ hat das *cis*-Diol schon vor einigen Jahren in Händen gehabt, als er Jodhydrin und Silbernitrat auf Phenyl-1- β -1,2-cyclohexen einwirken ließ, hat es aber für das Enol des Phenyl-1-cyclohexanons-2 angesehen, weil nur eine Monoacetylverbindung dargestellt werden konnte. Wir haben dieses »Enol« gemäß der Vorschrift von Le Brazidec erhalten und mit dem *cis*-Diol vom Schmp. 95° identifiziert. Analyse und Acetonverbindung lassen übrigens keinen Zweifel, es gibt tatsächlich nur die eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 118°.

cis- und *trans*-Cyclohexyl-1-cyclohexandiole-1,2.

Das *cis*-Diol wurde wiederum durch Oxydation des betreffenden Cyclohexens mit 4-proz. KMnO_4 bei -40° dargestellt; Schmp. 122—123°; es bildet leicht eine Acetonverbindung. Das *trans*-Isomere entstand bei der Hydratation des Cyclohexyl-1-cyclohexenoxyds-1,2; es schmolz bei 142° und gab keine Acetonverbindung. Ein Übergang des *cis*- in *trans*-Diol und umgekehrt wurde hier nicht wahrgenommen, wohl aber entstand eine kleine Menge *trans*-Diol bei der Oxydation des Cyclohexyl-cyclohexens mit Kaliumpermanganat.

Delft, September 1923.

413. J. Böeseken: Notiz über den Gleichgewichts- und den Bewegungszustand der Moleküle im Raum.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Delft, Holland.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1923.)

In der vorhergehenden Notiz habe ich auf meine Borsäure-Untersuchungen aufmerksam gemacht; diese berühren sich auch mit der Mitteilung der HHrn. W. Schrauth und K. Görig über hydrierte polycyclische Ring-systeme¹⁾. Ich hatte gefunden, daß die Leitfähigkeit der Borsäure von mehrwertigen Alkoholen erhöht wurde, wenn die Hydroxylgruppen dieser Polyhydroxylverbindungen einen günstigen Stand im Raum einnahmen, wie z. B. in den *o*-Dioxy-benzol-Derivaten; es kann sich dann leicht ein 5-atomiger Ring bilden²⁾. Bei den gesättigten α -Glykolen wurde kein positiver Einfluß gefunden und daraus der Schluß gezogen, daß hier

⁹⁾ Die größere Stabilität des *cis*-Diols gegenüber dem *trans*-Diol ist hier der Phenylgruppe zuzuschreiben; ich gehe aber an dieser Stelle nicht weiter darauf ein; siehe R. 41, 201 [1922].

¹⁰⁾ Bl. [4] 17, 97 [1915].

¹⁾ B. 56 1900 [1923].

²⁾ Diese komplexen Borsäureverbindungen würden dann stärker sein als die Borsäure selbst.

die Hydroxylgruppen so weit wie möglich auseinander weichen. Ein solcher Zustand kann eintreten, wenn man annimmt, daß die Hydroxylgruppen einander abstoßen; die Drehbarkeit der Molekülteile um eine einfache Bindung ermöglicht dann diese sehr ungünstige Lagerung.

Bei den Ringsystemen ist diese Drehbarkeit aufgehoben, und es war deshalb zu erwarten, daß die cyclischen *cis*-Diole-1.2, gerade weil die Hydroxylgruppen nicht weit auseinander weichen können, eine positive Wirkung auf die Leitfähigkeit der Borsäure ausüben würden. Bei den 5-atomigen Ringen hat sich diese Folgerung bestätigt, sowohl bei den Ringsystemen, die nur aus C-Atomen bestehen, als bei solchen, die ein O- oder N-Atom besitzen, bei den Cyclohexandiol-1.2 aber nicht; das *cis*-Cyclohexandiol-1.2 übt ebenso wenig wie das *trans*-Isomere eine positive Wirkung auf die Leitfähigkeit der Borsäure aus.

Um diese Anomalität zu erklären — und hier liegt der Punkt, wo meine Betrachtungen durch die Untersuchung der HHrn. Schrauth und Görig gekreuzt werden —, habe ich die Theorie von Sachse vom spannungslosen Sechsringe herangezogen³⁾ und darauf hingewiesen, daß, wie Aschan⁴⁾ wohl am ersten betont hat, diese Vorstellung möglich ist, wenn man dabei annimmt, daß die von Sachse berechneten spannungslosen Zustände ohne oder fast ohne Hemmung ineinander übergehen können.

Einer dieser Zustände wird dann wohl, abhängig von den gegenseitigen Abstoßungen und Anziehungen im Molekül, während längerer Zeit als die anderen eingenommen werden, aber die Beständigkeit wird doch im allgemeinen so gering sein, daß man es nicht oder schwer in diesem Gleichgewichtszustande festhalten könnte, sonst wären optische und andere Isomeren möglich, die bis jetzt nicht beobachtet worden sind. Das cyclische sechs- und mehratomige System ist dann zu vergleichen mit einer gebogenen Fläche, die niemals in Ruhe ist, sondern sich in wellenförmigen Schwingungen durch den Raum fortbewegt. Obgleich der meist stabile Zustand der *cis*-Diole wahrscheinlich nicht symmetrisch ist, wird man dennoch nicht imstande sein, das Molekül in seine optischen Antipoden zu spalten, weil es fortwährend in Bewegung ist und jeden Augenblick einen symmetrischen Stand passiert.

Wir haben diese Vorstellung auf zwei voneinander ganz unabhängigen Wegen wahrscheinlich gemacht. Vorerst hat Hr. Derx⁵⁾ die Cycloheptandiole-1.2 untersucht. Dabei können, wie am Atommodell leicht festzustellen ist, sowohl bei dem *cis*- als bei dem *trans*-Diol die zwei Hydroxylgruppen mit den Kohlenstoffatomen, woran sie gebunden sind, in dieselbe Ebene zu liegen kommen, beide Diole können also eine cyclische Acetonverbindung geben. Ist diese Lage des Moleküls zufällig stabiler als die anderen, dann werden sogar beide Diole die Leitfähigkeit der Borsäure erhöhen. Beides trifft zu, die zwei Cycloheptandiole geben eine Acetonverbindung und üben eine positive Wirkung auf die Leitfähigkeit der Borsäure aus.

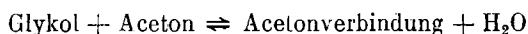
Aus den Modellen ist auch leicht zu verstehen, daß diese 6- und 7-gliedrigen Ringsysteme leicht Brückenbindungen bilden können, z.B. mit einer zwischengelagerten $>N(CH_3)$ -Gruppe, wobei das Molekül durch die Bildung eines 5-atomigen Ringes, dessen Atome in einer Ebene liegen, stabilisiert wird.

³⁾ R. 40, 558—560 [1921].

⁴⁾ O. Aschan, Alicyclische Verbindungen, S. 328—331.

⁵⁾ R. 41, 327—330 [1922].

Die andere Methode ist diejenige des Aceton-Gleichgewichtes⁶⁾. Es ist aus den Arbeiten E. Fischers bekannt, daß die cyclischen Acetonverbindungen der Glykole leicht hydrolysiert werden. Es war deshalb zu erwarten, daß sich ein Gleichgewicht:



einstellen würde, das in jedem besonderen Fall desto mehr nach rechts verschoben liegen sollte, je nachdem die Hydroxylgruppen (in einander ähnlichen Verbindungen) günstiger im Raum gelagert sind. Man kann die Lage dieses Gleichgewichtes durch die Konstante $K_T = \frac{[\text{Verbindung}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Glykol}] \cdot [\text{Aceton}]}$ ausdrücken.

Hr. F. Hermans⁷⁾ hat diese Konstante für einige Fälle bestimmt und tatsächlich gefunden, daß ein Glykol mit einer relativ hohen Konstante eine Leitfähigkeitserhöhung der Borsäure veranlaßt, während eine niedrige Konstante anzeigt, daß Glykol und Borsäure indifferent gegeneinander sind.

Substanz	K_{18}^0	+ H_3BO_3
Äthylenglykol . . .	0.14	—
Propandiol-1.2 . . .	0.44	—
-1.3 . . .	0.026	—
α -Monochlorhydrin .	0.28	—
Glycerin	0.77	+
<i>cis</i> -Cyclohexandiol-1.2	0.15	—
<i>trans</i> -	0.00	—

Wir sehen aus nebenstehender Tabelle, daß *cis*-Cyclohexandiol-1.2 eine viel kleinere Konstante hat als Glycerin, daß also keine Leitfähigkeitserhöhung der Borsäure zu erwarten war. Die Hydroxylgruppen liegen also beiden Molekülen, Aceton und Borsäure, gegenüber ungünstig. Doch können wir leicht die Acetonverbindung darstellen; in

dieser Verbindung liegt der Fünfring des Aceton-Teiles in einer Ebene; die OH-Gruppen können also mit den C-Atomen, woran sie gebunden sind, beim Angriff des Acetons in dieselbe Ebene gebracht werden. Ohne einen leicht beweglichen Sechsring wäre dies bei ungünstiger Lage der Hydroxylgruppen nicht möglich.

Ich glaube, mit diesen Untersuchungen⁸⁾ wohl am ersten⁹⁾ den Beweis geliefert zu haben, daß die C-Atome in 6- und 7-atomigen Ringen nicht in einer Ebene liegen, und habe damit die Ursache aufgedeckt, warum die Verbrennungswärmen des Cyclohexans resp. des Cycloheptans und ihrer Derivate keine Exaltation zeigen, wie man aus der Baeyerschen Spannungstheorie erwarten dürfte.

Wie ich in den vorhergehenden Zeilen angedeutet habe, halte ich es angesichts des Fehlens von Isomeren sehr wahrscheinlich, daß diese Ringssysteme im allgemeinen in fortwährender wellenartiger und pendelnder Bewegung sind. Es wäre aber nicht unmöglich, daß einer oder sogar mehrere der dabei durchlaufenen Zustände dieser Moleküle in besonderen Fällen eine gewisse Stabilität hätten. Die Wahrnehmung von Schrauth und Görig, daß das Dicyclohexan in drei verschiedenen Formen konnte abge-

⁶⁾ Chr. van Loon, Dissertat., Delft 1919.

⁷⁾ R. 40, 525 [1921].

⁸⁾ Die Einzelheiten sind aus der Übersicht, R. 40, 553–568 [1921], und den darin genannten Veröffentlichungen zu ersehen.

⁹⁾ E. Mohr, J.pr. [2] 98, 321 [1910] und B. 55, 230 [1922], hat etwas früher die Möglichkeit eines spannungsfreien *cis*- und *trans*-Dekahydro-naphthalins angegeben.

schieden werden, deckt einen solchen Fall auf. Sie ist darum von großer Wichtigkeit; denn sie gibt auf ganz anderem Wege und unter Berücksichtigung der theoretischen Tragweite dieser Entdeckung eine Befestigung meiner Untersuchungen und der daran geknüpften dynamischen Betrachtungen.

Delft, September 1923.

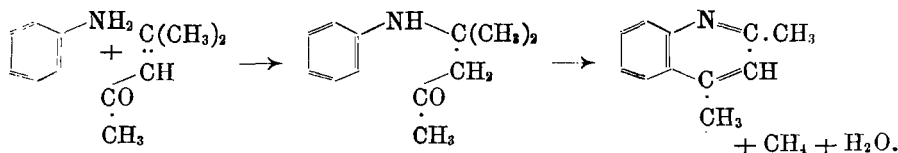
**414. E. Knoevenagel†: Zur Kenntnis der Keton-anile, V. Mitteilung:
Zur Chinolin-Bildung aus Ketonen und aromatischen Aminen.**

[Bearbeitet von E. Wagner, veröffentlicht von H. Bähr.]

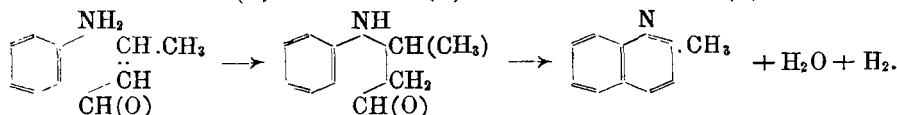
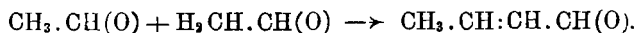
(Eingegangen am 13. Juni 1923.)

Untersuchungen von Knoevenagel und Bähr¹⁾ über die Keton-anile führten zu der Entdeckung des leichten und quantitativen Überganges der aliphatischen Keton-anile in Chinolin-Derivate bei deren Behandlung mit Salzsäure-Gas oder salzsaurem Anilin bei höherer Temperatur. Die analoge Reaktion in der fett-aromatischen Reihe führte O. Goos²⁾ durch.

Schon 1885 gelang es C. Beyer³⁾, aus Anilin und Aceton unter Einwirkung von Salzsäure α, γ -Dimethyl-chinolin darzustellen, und er deutete die Reaktion unter Zugrundelegung der von Pinner⁴⁾ angenommenen Bildung von Äthyliden-aceton aus Mesityloxyd so, daß Anilin mit dem sekundär entstandenen Äthyliden-aceton direkt zu α, γ -Dimethyl-chinolin zusammenzutreten kann. Diese Ansichten über den Reaktionsverlauf bei der Bildung der Chinolin-Derivate aus aromatischen Aminen und Ketonen wurden durch Untersuchungen von Engler und Riehm⁵⁾ widerlegt, welche zeigen konnten, daß die Chinolin-Bildung mit einer Abspaltung von Methan und nicht Chlormethyl verbunden ist. Die beiden Forscher nahmen nach Widerlegung der Beyerschen Ansicht an, daß unter dem Einfluß von Salzsäure primär Mesityloxyd entsteht, das sich dann mit Anilin zu α, γ -Dimethyl-chinolin unter Methan-Abspaltung kondensieren kann:



Die analoge Chinaldin-Bildung aus Anilin und Acetaldehyd wurde durch Döbner und v. Miller⁶⁾ über die intermediäre Aldol-Bildung erklärt:



Die quantitative Überführung eines von v. Miller und Plöchl⁷⁾ isolierten Polymerisationsproduktes aus 2 Mol. Äthyliden-anilin in Chinaldin unter Abspaltung von Anilin und Wasserstoff wurde nicht zur Erklärung

¹⁾ B. 55, 1912 [1922].

²⁾ B. 55, 1929 [1922].

³⁾ J. pr. [2] 33, 396 [1886].

⁴⁾ B. 14, 1073 [1881].

⁵⁾ B. 18, 2245 [1885].

⁶⁾ B. 20, 1912 [1887].

⁷⁾ B. 27, 1298 [1894].