

**191. K. W. F. Kohlrausch, R. Seka und O. Tramposch\*): Raman-Effekt und Konstitutionsprobleme, XX. Mitteil.: Dicyclohexadien, ein weiterer Beitrag zur Spannungstheorie.**

[Aus d. Physikal. Institut und d. Institut für Organ. Chemie und Organ. Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Graz.]  
(Eingegangen am 12. Oktober 1942.)

In der X. Mitteilung<sup>1)</sup> dieser Reihe konnten wir am Beispiel des  $\alpha$ -Dicyclopentadiens durch Vergleich mit dem Befund an anderen passend gewählten Molekülen nachweisen, daß von den zwei im Raman-Spektrum des Dicyclopentadiens auftretenden C:C-Valenzfrequenzen die tiefere ( $1568 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Doppelbindung im stark gespannten Bicyclohepten-Ring, die höhere ( $1611 \text{ cm}^{-1}$ ) zum weniger gespannten Cyclopenten-Ring gehört. Der „Spannungs“-Unterschied war in diesem ausgezeichneten Fall nicht nur durch modellmäßige Überlegung, sondern auch experimentell einwandfrei dadurch definiert, daß die stärker gespannte Doppelbindung eine kleinere Hydrierwärme (d. i. größeren Energieinhalt) besitzt<sup>2)</sup> und dementsprechend beim Hydrieren zuerst abgesättigt wird<sup>3)</sup>. Von diesem gesicherten Zusammenhang zwischen Ringspannung und spektralem Verhalten ausgehend wurde dann unter Heranziehung weiteren Erfahrungsmaterials<sup>4)</sup> der folgende allgemeine Satz abgeleitet: „Mit zunehmender Ringspannung nimmt die elastische Festigkeit der C:C- oder C:C-Bindung im Ring ab, jene der Bindungen am Ring (z. B. der CH-Bindungen) dagegen zu.“ Diese zunächst rein empirische Feststellung fand nachträglich durch quantenmechanische Überlegungen von Th. Förster eine theoretische Begründung<sup>5)</sup>.

Im Hinblick darauf, daß der aus Modell-Betrachtungen entstandene Begriff der Ringspannung bisher nur durch eine verhältnismäßig geringe Zahl gesicherter und zahlenmäßig erfaßbarer physikalischer Merkmale gekennzeichnet werden konnte, schien es uns von Wert, die Erfahrungsgesetzmäßigkeiten des hier aufgezeigten Zusammenhangs zwischen Spannung und elastischer Festigkeit einer Bindung durch Bearbeitung weiterer Beispiele zu erweitern und zu sichern. Im besonderen bildete die Frage, ob sich auch die ganz anders gespannten Doppelbindungen des Dicyclohexadiens mit ihrem spektralen Verhalten in den Rahmen des bereits Bekannten einfügen, den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung. Diese wurde bereits vor längerer Zeit begonnen. — die ersten einschlägigen Versuche wurden schon im Frühjahr 1936 durchgeführt —, mußten aber aus äußeren Gründen unterbrochen werden und konnten erst 1941/42 fortgesetzt und beendet werden.

Die Raman-spektroskopischen Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt, ebenso die wesentlichen chemisch-präparativen Einzelheiten. Abbild. 1 vermittelt den für die Diskussion unerlässlichen Überblick über die wichtigsten Spektralteile, d. i. über das Gebiet  $700$ — $1700 \text{ cm}^{-1}$

\* ) Vergl. O. Tramposch, Dissertat. Graz 1942 (306).

<sup>1)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, B. **69**, 729 [1936].

<sup>2)</sup> G. Becker u. W. A. Roth, B. **67**, 627 [1934].

<sup>3)</sup> K. Alder u. G. Stein, B. **67**, 613 [1934].

<sup>4)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. Mitarbb., Ztschr. Elektrochem. **43**, 282, 285, 288 [1937]; Monatsh. Chem. **70**, 44, 377 [1937].

<sup>5)</sup> Naturwiss. **25**, 366 [1937]; Ztschr. physik. Chem. [B] **43**, 58 [1939].

(Valenz-Frequenzen der Kette, Deformations-Frequenzen der CH-Bindungen) und 2700—3100  $\text{cm}^{-1}$  (Valenz-Frequenzen der CH-Bindungen). Die Nummerierung der Stoffe in der Abbild. 1 entspricht jener des Anhanges.

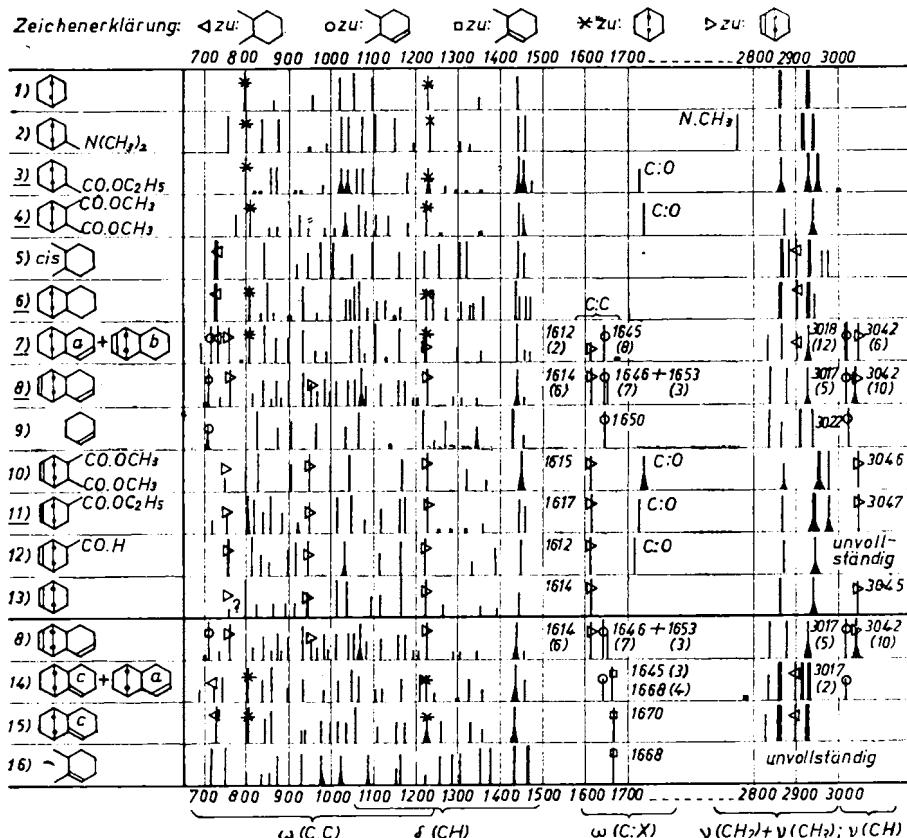


Abbildung 1. Die Raman-Spektren von Dicyclohexadien Nr. 8 und seinen Hydrierungsprodukten Nr. 6, 7, 14, 15 sowie von den sie aufbauenden Ringsystemen, nämlich Bicyclooctan Nr. 1 mit den Abkömmlingen Nr. 2, 3, 4, Bicycloocten Nr. 13 mit den Abkömmlingen Nr. 10, 11, 12, *o*-Dimethyl-cyclohexan Nr. 5, 5,6-Dimethyl-cyclohexen-(1) (weil noch unbearbeitet, vertreten durch Cyclohexen Nr. 9) und 1,6-Dimethyl-cyclohexen-(1) Nr. 16. An den mit unterstrichenen Nummern versehenen Stoffen wurde auch mit großer Dispersion spektroskopiert.

## Diskussion der Ergebnisse.

Wie stets zielt die Verwertung des experimentellen Befundes danach, in den Spektren der zur Diskussion stehenden Stoffe — hier des Dicyclohexadiens und seiner Hydrierungsprodukte — Merkmale aufzuzeigen, die sie mit passend gewählten Vergleichs-Substanzen gemeinsam haben und dadurch Schlüsse auf die Struktur zulassen. Nun haben Kohlenwasserstoffe, die aus C.C-, C:C-, C.H-Bindungen zusammengesetzt sind, natürlich viele Merkmale gemeinsam, z. B. etwa die zu den Biegungs- bzw. Dehnungs-

Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe gehörigen Frequenzen, darunter  $\delta(\text{CH}_2) \sim 1450$  bzw.  $\nu(\text{CH}_2) \sim 2950$  (vergl. Abbild. 1), deren Auftreten nicht viel mehr besagt als das ohnedies nicht bezweifelte Vorhandensein von  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Es sind daher nur jene Merkmale von Nutzen, die von der Struktur der Kohlenstoffkette abhängen; diese herauszufinden, ist eine Aufgabe, deren Lösung bei vielatomigen Molekülen mit linienreichen Spektren schwierig und häufig mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Sie wird erleichtert, wenn erstens die Vergleichsmoleküle einfach genug gebaut sind, daß ihr Kettenspektrum modellmäßig berechnet und dadurch einigermaßen sicher zugeordnet werden kann, und wenn zweitens „charakteristische“ Frequenzen vorhanden sind, das sind solche, die einer ganz bestimmten Bindung des Moleküls angehören. Ersteres trifft hier zu für den Stammkörper Bicyclo-[2.2.2]-octan, letzteres für die C:C-Doppelbindung und für die an ihr sitzenden Methingruppen; dabei sind die  $\omega$  (C:C)-Frequenzen, weil ganz isoliert, mit Sicherheit als solche zu erkennen, während die Festlegung der  $\nu$  (CH)-Frequenzen der Methingruppen weniger eindeutig ist.

### 1) Analyse des Spektrums von Bicyclo-[2.2.2]-octan (Nr. 1. in Abbild. 1).

Anläßlich der spektralanalytischen Untersuchung von Chinuclidin — man ersetze im Bicyclooctan eine CH-Gruppe durch N — hat Wagner<sup>6)</sup> die Kette dieses Kohlenwasserstoffs modellmäßig durchgerechnet. Das 22-atomige Molekül besitzt die hohe Symmetrie  $D_{3h}$ , und die 60 Schwingungsformen verteilen sich in der in Tafel 1 angegebenen Art auf die zu  $D_{3h}$  gehörigen Symmetrieklassen der einfachen und zweifach entarteten Schwingungen.

Tafel 1.

#### Symmetri-Eigenschaften der Bicyclooctan-Schwingungen.

| Symmetrieklassen | Abzählung der Schwingungen |       |            |                            |               |               |             |             |          |  |           |  |
|------------------|----------------------------|-------|------------|----------------------------|---------------|---------------|-------------|-------------|----------|--|-----------|--|
|                  | C,C-Kette                  |       |            | Methylen ( $\text{CH}_2$ ) |               |               | Methin (CH) |             |          |  |           |  |
| $A_1'$           | p                          | ia    | $\omega_1$ | $\omega_2$                 | $\omega_3$    |               | $\gamma_1$  | $\delta_1$  | $\nu_1$  |  | $\nu$     |  |
| $A_1''$          | v                          | ia    |            | $\omega_4$                 |               |               | $\gamma_2$  | $\delta_2'$ | $\nu_2'$ |  | —         |  |
| $A_2'$           | v                          | ia    |            | —                          |               |               | $\gamma_2$  | $\delta_2$  | $\nu_2$  |  | —         |  |
| $A_2''$          | v                          | $M_2$ |            | $\omega_5$                 | $\omega_6$    |               | $\gamma_1'$ | $\delta_1'$ | $\nu_1'$ |  | $\nu'$    |  |
| $E'$             | dp                         | $M_1$ |            | $\omega_7$                 | $\omega_8$    | $\omega_9$    | $2\gamma$   | $2\delta$   | $2\nu$   |  | $\delta$  |  |
| $E''$            | dp                         | ia    |            | $\omega_{10}$              | $\omega_{11}$ | $\omega_{12}$ | $2\gamma'$  | $2\delta'$  | $2\nu'$  |  | $\delta'$ |  |

Im Raman-Spektrum sind nach Tafel 1 nur die Schwingungen der Klassen  $A_1'$ ,  $E'$ ,  $E''$  beobachtbar und sollten zu insgesamt 27 Frequenzen führen, davon 21, nämlich  $9\omega + 5\gamma(\text{CH}_2) + 5\delta(\text{CH}_2) + 2\delta(\text{CH})$ , im Frequenzbereich unter  $1500 \text{ cm}^{-1}$  und 6, nämlich  $5\nu(\text{CH}_2) + \nu(\text{CH})$ , im Bereich um  $2900 \text{ cm}^{-1}$ .

Was zunächst die  $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen anbelangt, so sind die Versuchsbedingungen, die bei Krystallpulver-Aufnahmen und Hgk-Erregung (Apparatur  $F_2$  mit gekreuzten Filtern) vorliegen, für die Beobachtung besonders günstig. Als gesicherte Streulinien ergaben sich jedoch nur:

$$\begin{array}{ll} 21843 \text{ (8s)} = \text{Hgk} & 21653 \text{ (1/2)} = \text{Hgi} - 2863 \\ 21781 \text{ (12b)} = \text{Hgk} - 2924 & 21592 \text{ (3)} = \text{Hgi} - 2924 \end{array}$$

<sup>6)</sup> Ztschr. physik. Chem. [B] 48, 316 [1941].

Nur 2 der zu erwartenden 6  $\nu$  (CH)-Frequenzen konnten also gefunden werden; offenbar ist die Zahl der verschiedenen  $\nu$  (CH)-Frequenzen der Methylengruppen durch zufällige Entartung (Frequenzgleichheit) auf nur zwei herabgesetzt. Daß aber — übrigens ebensowenig wie im Isobutan  $\text{H.C(CH}_3)_3$  — keine gesonderte Valenzfrequenz der Methingruppe auftritt, ist einigermaßen überraschend; nach den an  $\text{H.CX}_3$  (X Halogen) gemachten Erfahrungen sollte man sie bei  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  erwarten.

Im Bereich unter  $1500 \text{ cm}^{-1}$  wurden statt 21 nur bestenfalls 11 Frequenzen beobachtet; allerdings sind für diesen Spektralteil die Beobachtungsbedingungen ungünstig; denn das Raman-Spektrum schlecht streuender Substanzen wird weder bei Lösungs- noch bei Krystallpulver-Aufnahmen vollständig zu erhalten sein. Jedoch ist auch hier mit Recht anzunehmen, daß die Zahl der verschiedenen  $\gamma$  ( $\text{CH}_2$ )- und  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ )-Frequenzen durch zufällige Entartung stark herabgesetzt sein wird. Als Deutung dieses Spektralteils wird, im Hinblick auf die Zuordnung der ( $\text{CH}_2$ )-Deformations-Frequenzen in Cyclohexan<sup>7)</sup> und auf die Modellrechnung Wagners, die in Tafel 2 angegebene vorgeschlagen.

Tafel 2.  
Versuchsweise Deutung des Bicyclooctan-Spektrums.

| Erwartung                      | Beobachtung   | Erwartung  | Beobachtung |
|--------------------------------|---------------|--|-------------|
| $\omega_{10} = 319$ (dp) ..... | 371 (1)       | $\delta_2' (\text{CH}) = \gamma_2' (\text{CH}) = 1028$ ..... | 1056 (3)    |
| $\omega_7 = 474$ (dp) .....    | ?             | $\gamma_2 (\text{CH}) = 1156$ .....                          | 1098 (4)    |
| $\omega_1 = 520$ (p) .....     | ?             | $\omega_3 = 1239$ (p) .....                                  | 1228 (4)    |
| $\omega_{11} = 556$ (dp) ..... | 603 (00?)     | $\omega_{12} = 1314$ (dp) .....                              | ?           |
| $\omega_2 = 795$ (p) .....     | 795 (5)       | $\omega_9 = 1326$ (dp) .....                                 | ?           |
| $\text{CH}?$ .....             | 863 ( $1/2$ ) | $\delta_1 (\text{CH}) = 1344$ .....                          | 1350 (1)    |
| $\text{CH}?$ .....             | 955 ( $1/2$ ) | $\delta_1' (\text{CH}) = 1425$ .....                         |             |
| $\omega_8 = 1008$ (dp) .....   | 1014 (3)      | $\gamma_1 (\text{CII}) = 1443$ .....                         | 1438 (4)    |

Das Modellspektrum ist unter den sehr vereinfachenden Annahmen gerechnet, daß alle C.C-Bindungen die gleiche elastische Festigkeit  $f$  aufweisen und nur eine Deformationskonstante mit dem Wert  $d = f/10$  berücksichtigt zu werden braucht. Somit ist, da alle Valenzwinkel als Tetraederwinkel angesetzt wurden, nur ein einziges Bestimmungsstück, nämlich der Zahlenwert für  $f$  (C.C) zur Angleichung des Modells an die Beobachtung verfügbar; er wurde so eingerichtet, daß eine der totalsymmetrischen Frequenzen ( $\omega_2$ ) den Wert 795 annimmt, der im beobachteten Raman-Spektrum als zur Pulsations-Schwingung gehörig angesehen wurde. Hierzu war ein  $f$ -Wert nötig, dessen gute Übereinstimmung mit an anderen gesättigten Kohlenwasserstoffketten gemachten Erfahrungen die folgende Gegenüberstellung zeigt:

|                       |   |                         |                      |
|-----------------------|---|-------------------------|----------------------|
| In Äthan .....        | $f$ (C.C) $\sim 4.7$                          | In Tetramethylmethan .. | $f$ (C.C) $\sim 5.1$ |
| In Propan .....       | $f$ (C.C) $\sim 5.0$                          | In Cyclopantan .....    | $f$ (C.C) $\sim 4.9$ |
| In Bicyclooctan ..... | $f$ (C.C) $= 4.84 \times 10^6 \text{ Dyn/cm}$ |                         |                      |

Gegen die in Tafel 2 getroffene Deutung, derzufolge die Frequenz 1228 zur totalsymmetrischen Kettenschwingung  $\omega_3$  gehören soll, kann man nun

<sup>7)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. H. Wittek, Ztschr. physik. Chem. [B] 48, 182 [1941].

aber den berechtigten Einwand erheben, daß die Unempfindlichkeit einer solchen gegen Substitution, ja sogar gegen die Einführung einer Doppelbindung doch recht unwahrscheinlich sei, und es sich bei 1228 eher um eine (CH)-Deformations-Frequenz handeln dürfte; gemessen wurde nämlich:

| Bicyclooctan-Ring: |           | Bicycloocten-Ring: |          | Dagegen in:  |          |
|--------------------|-----------|--------------------|----------|--------------|----------|
| Nr. 1 .....        | 1228 (4)  | Nr. 8 .....        | 1227 (8) | Nr. 5 .....  | 1221 (m) |
| Nr. 2 .....        | 1233 (8)  | Nr. 10 .....       | 1229 (5) | Nr. 9 .....  | 1219 (m) |
| Nr. 3 .....        | 1231 (3b) | Nr. 11 .....       | 1230 (6) | Nr. 16 ..... | 1224 (s) |
| Nr. 4 .....        | 1226 (5)  | Nr. 12 .....       | 1223 (5) |              |          |
| Nr. 6 .....        | 1225 (4)  | Nr. 13 .....       | 1226 (5) |              |          |
| Mittel .....       | 1229      | Mittel .....       | 1227     | Mittel ..... | 1221     |

Doch ist dazu zu sagen, daß auch im Cyclohexan die Linie 1221 einer Ketten-  
schwingung zugeordnet werden mußte, daß die Frequenz um 800, die wohl  
zweifellos zu einer Kettenschwingung gehört, gleichfalls gegen Substitution  
und Einführung einer Doppelbindung nahezu unempfindlich ist, und daß  
über den Übergang vom ungespannten gesättigten Bicyclooctan zum ge-  
spannten, ungesättigten Bicycloocten wegen der Symmetrie-Erniedrigung  
und der den Doppelbindungs-Einfluß teilweise kompensierenden Festigkeits-  
Verminderung infolge Ringspannung schwer etwas vorauszusagen ist.

## 2) Die Charakterisierung der Ringformen.

Die vergleichende Betrachtung der Abbild. 1 macht folgende spektrale Kennzeichnung der einzelnen Ringe wahrscheinlich:

| Zeichen | Ring                              | $\omega$ (C:C)  | $\omega$ (C:C) | $\nu$ (CH) |
|---------|-----------------------------------|-----------------|----------------|------------|
| △       | Cyclohexan .....                  | ~730            |                | ~2900      |
| ○       | 5.6-substituiertes Cyclohexen ... | ~710            | ~1648          | ~3020      |
| □       | 1.6-substituiertes Cyclohexen ... |                 | ~1670          |            |
| *       | Bicyclooctan .....                | ~800, 1229      |                |            |
| ▷       | Bicycloocten .....                | ~755, 950, 1227 | ~ 1616         | ~3045      |

## 3) Die Struktur von Dicyclohexadien und seinen Hydrierungs- produkten.

Nr. 8, Dicyclohexadien: Das Auftreten der Linien mit den Zeichen  
▷ bzw. ○ spricht für die Struktur



Überdies ist aber eine nur bei großer Dispersion beobachtbare Frequenz 1653 (3) vorhanden. Vielleicht darf man die Aufspaltung der zum Cyclohexen-  
ring gehörigen (C:C)-Frequenz auf den Umstand zurückführen, daß dieser Ring in *cis*-Stellung spannungsfrei auf zwei Arten angesetzt werden und zu den  
isomeren Endo- und Exo-Formen des Dicyclohexadiens führen kann (Alder-  
-

Stein<sup>3</sup>). Es ist jedoch anzumerken, daß im Dihydroprodukt Nr. 7 eine solche Frequenzauflösung nicht mehr vorhanden ist.

Nr. 7, Dihydro-dicyclohexadien: Das Auftreten der Linien mit den Zeichen \* bzw. o und ▷ bzw. ▲ zeigt, daß unter den angewendeten Hydrierungsbedingungen ein Gemisch der Dihydroprodukte a und b entstanden ist:



Während im Dicyclohexadien das Intensitätsverhältnis der beiden  $\omega(\text{C:C})$ - und  $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen noch

$$J(1646)/J(1614) = 7/6; J(3017)/J(3042) = 5/10$$

beträgt, steigt es im Dihydroprodukt Nr. 7 an auf:

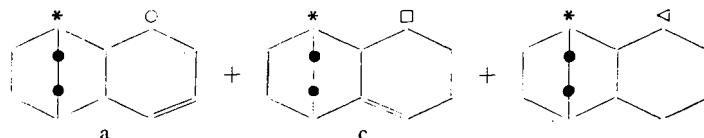
$$J(1645)/J(1612) = 8/2; J(3018)/J(3042) = 12/6.$$

Das heißt, daß in diesem Gemisch die Form a mit dem Cyclohexenring rund 4-mal häufiger vertreten ist als die Form b mit dem Bicyclooctenring. Das Quantitative dieser Aussage ist gebunden an die Voraussetzung, daß keine nicht-hydrierten Moleküle Nr. 8 vorhanden sind; hierüber und über das etwaige Vorhandensein des Tetrahydroproduktes Nr. 6 kann aus den Spektren nichts Gesichertes herausgelesen werden.

Überdies ist im Spektrum Nr. 7 noch andeutungsweise die Frequenz 1676 (00) beobachtet worden; sie mag vielleicht zu der weiter unten zu besprechenden Form c gehören.

Die weitere Hydrierung von Nr. 7 führt zum Tetrahydro-Produkt Nr. 6, dessen Spektrum keinerlei Anzeichen — weder Doppelbindungs- noch erhöhte  $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen — für Ungesättigtheit aufweist.

Nr. 14 und 15, Dihydro-dicyclohexadien: Unter geänderten Hydrierungsbedingungen erhält man Hydrierungsprodukte mit deutlich geänderten spektralen Merkmalen. Während nun Linien mit dem Zeichen ▷ fehlen, treten solche mit den Zeichen ▲, \*, o, □ auf, von denen bei stärkerer Hydrierung nur jene mit dem Zeichen o verschwinden. Unsere allerdings mit Vorbehalt aufzunehmende Auslegung dieses Befundes ist die, daß es sich in Nr. 14 um ein Gemisch



handelt, in welchem im Hinblick auf  $J(1645)/J(1668) = 3/4$  die Form a etwas schwächer vertreten ist als c. Nach stärkerem Hydrieren verschwindet zwar a, nicht aber c (Nr. 15).

Die Unempfindlichkeit gegen weitere Hydrierung mit schwach wirkenden Katalysatoren sowie das völlige Fehlen hoher zur Doppelbindung gehöriger Methin-Valenzfrequenzen in Nr. 15 würde auch durch die Form d, die an Stelle von Struktur c zu treten hätte, gut erklärt werden. Doch hätte dabei eine Isomerisierung stattfinden müssen, die nicht in der Richtung nach geringerer Ringspannung bzw. kleinerem Energieinhalt verlaufen wäre.



Überdies hätte man es mit einer Struktur mit schwach gespannter disubstituierter Doppelbindung zu tun, deren Frequenz so wie etwa im ähnlich gespannten (vergl. w. u.) 1,2-Dimethyl-cyclopenten bei dem höheren Wert von rund  $1680\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre.

Daß an Stelle von Struktur c (oder d) nicht etwa mit der Struktur e zu rechnen ist, erhellt einerseits aus der beobachteten Trägheit gegenüber der Hydrierung, andererseits daraus, daß z. B. *trans*- $\Delta^2$ -Octalin (Anhang Nr. 17) die gleiche (C:C)-Frequenz  $1650\text{ cm}^{-1}$  wie Cyclohexen selbst besitzt.

#### 4) Ringspannung und elastische Festigkeit.

Dem in der X. Mitteil. erbrachten Nachweis, daß im Dicyclopentadien dem stark gespannten Bicyclohepten-Ring die tiefen (C:C)-Frequenz 1568, dem schwach gespannten Cyclopenten-Ring die höhere Frequenz 1611 zukommt, steht hier der Nachweis gegenüber, daß im Dicyclohexadien der schwach gespannte Bicycloocten-Ring die tiefere (C:C)-Frequenz 1614, der ungespannte Cyclohexen-Ring aber die hohe Frequenz  $1646\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Die eingangs gestellte Frage, ob sich die ganz anders gespannten Doppelbindungen des Dicyclohexadiens mit ihrem spektralen Verhalten in den Rahmen des bereits bekannten Zusammenhangs zwischen Ringspannung und Höhe der charakteristischen Frequenzen einfügen, ist also zunächst in bezug auf  $\omega$  (C:C) bejahend zu beantworten:  $\omega$  (C:C) und damit die elastische Festigkeit im Ring nimmt mit wachsender modellmäßiger Ringspannung ab, und zwar in der folgenden Reihe:

| Ring                 | „Ringspannung“ $\Delta\delta$ | $\omega$ (C:C) | $\nu$ (CH) |
|----------------------|-------------------------------|----------------|------------|
| Cyclohexen .....     | 0                             | 1646           | 3017       |
| Bicycloocten .....   | -14° interpoliert             | 1614           | 3042       |
| Cyclopenten .....    | -14° 16'                      | 1611           | 3045       |
| Bicyclohepten .....  | -15° 40' interpoliert         | 1568           | 3069       |
| Cyclopentadien ..... | -16° 22'                      | 1498           | 3088       |

Dabei bedeutet  $\Delta\delta$  (vergl. X. Mitteil.) die Abweichung des Winkels an der Doppelbindung vom Normalwert  $125^\circ 16'$  und wird als modellmäßiges Maß der Ringspannung verwendet. Trägt man (vergl. Abbild. 2)  $\omega$  (C:C) in Abhängigkeit von  $\Delta\delta$  in ein Koordinaten-Netz ein, dann definieren die für Cyclohexen, Cyclopenten, Cyclopentadien beobachteten Werte für  $\omega$  (C:C) und berechenbaren Werte für  $\Delta\delta$  eine hyperbelartige Kurve. Interpoliert

man aus ihr mit Hilfe der gemessenen  $\omega$  (C:C)-Werte die modellmäßig nicht berechenbaren Ringspannungen für den Bicycloocten- bzw. Bicyclohepten-Ring, dann erhält man die oben angegebenen Werte von  $14^\circ$  bzw.  $15^\circ 40'$ . Allerdings erscheinen die Grundlagen dieses Interpolationsverfahrens wohl noch zu wenig sicher, als daß man in ihm mehr erblicken dürfte, als das Bestreben eine Größenordnung für die Ringspannung zu gewinnen.

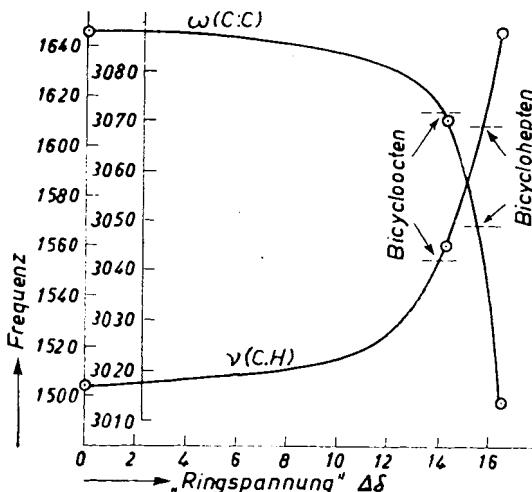


Abbildung. 2. Die charakteristischen (C:C)- und (CH)-Frequenzen in Abhängigkeit von der Ringspannung  $\Delta\delta$ .

Immerhin dürfte das Ergebnis deshalb nicht ganz abwegig sein, weil man auch  $\nu$  (CH)-Frequenzen angeben kann, die, wenn auch nicht ganz sicher, so doch wahrscheinlich den an der Doppelbindung sitzenden Methingruppen zuzuordnen sind und die eine ganz ähnliche und einigermaßen spiegelbildliche Abhängigkeit der  $\nu$  (CH)-Frequenzen von der Spannung definieren. Interpoliert man aus dieser zweiten Kurve die Spannungen für die bicyclischen Ringe, so erhält man nahezu die gleichen  $\Delta\delta$ -Werte. Wobei jedoch einschränkend bemerkt werden muß, daß hier auch die Meßgenauigkeit bereits überbeansprucht ist; im Dicyclopentadien selbst konnten wegen der seinerzeit verwendeten kleinen Dispersion die beiden  $\nu$  (CH)-Frequenzen des Bicyclohepten- und Cyclopenten-Ringes nicht getrennt gemessen werden und mußten daher durch die an zwei Bicyclohepten-Derivaten (und zwar das Mittel aus 3074 und 3064!) bzw. am Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien (3045) gewonnenen Werte ersetzt werden. Würde man statt der letzten Zahl die in Cyclopenten selbst gemessene Frequenz 3060 verwenden, dann wäre die zahlenmäßige Übereinstimmung in den Aussagen beider Kurven über die zu interpolierenden Spannungen wesentlich schlechter.

Nach diesen Überlegungen wäre der Unterschied in den  $\Delta\delta$ -Werten für die beiden Ringsysteme des Dicyclopentadiens viel geringer als für jene des Dicyclohexadiens. Wenn trotzdem das Hydrierungsergebnis im ersten

Fall auf einen großen, im zweiten auf einen geringen Unterschied im Energieinhalt der Doppelbindungen schließen läßt, so muß offenbar auch der Energieinhalt eine ähnliche hyperbelartige Abhängigkeit von  $\Delta\delta$  aufweisen wie die Kurven der Abbild. 2 und anfangs mit  $\Delta\delta$  nur langsam, später aber schnell zunehmen. Eine derartige, nur viel weniger stark ausgesprochene Abhängigkeit ergeben auch die Rechnungen Försters<sup>6)</sup>, nach denen der Energieinhalt mit dem Quadrat von  $\Delta\delta$  zunimmt.

Wir möchten in diesem Zusammenhang nicht verabsäumen, den Deutschen Hydrierwerken (Rodleben) für die Überlassung von *trans*-Dekalol unseren besten Dank auszusprechen.

#### Anhang.

Die Numerierung der Stoffe 1 bis 16 stimmt überein mit der Reihenfolge in Abbild. 1, wo die jeweilige Struktur angegeben ist. Über die Darstellung der Stoffe Nr. 1, 2, 3, 11, 13 ist in der vorhergehenden Abhandlung von R. Seka und O. Trampisch berichtet worden.

#### 1) Bicyclo-[2.2.2]-octan, $C_8H_{14}$ .

Aufnahmen an  $CCl_4$ -Lösung: Pl. 3314, m. F.,  $t = 48$ ; Pl. 3315 (enger Spalt), m. F.  $t = 125$ ; Pl. 3316, m. F. C.,  $t = 32$ . Ugd. st., Sp. mst.-Aufnahmen am Krystallpulver:  $F_1$  594, (Hge-Erregung),  $t = 71$ ;  $F_2$  301 (Hgk-Erregung)  $t = 56$ ; Gesamtzahl der verwendeten Streulinien  $n = 45$ . Ergebnis:

a) Lösung:  $\omega = 371 (1) (e, c); 603 (00?) (e); 677 (0?) (e); 790 (5) (k, i, e); 863 (1/2) (e);$   
 b) kryst.:  $\omega = \text{—} ; \text{—} ; \text{—} ; 799 (5) (k, e) ; \text{—} ;$   
 a) 955 (1) (k, e); 1018 (4) (k, e); 1052 (5) (k, e); 1096 (4) (k, e); 1221 (4) (k, e); 1349 (1) (k, e);  
 b)  $\text{—} ; 1023 (1/2) (k, e); 1058 (1) (k, e); 1100 (2) (k, e); 1235 (3) (k, e); 1352 (1/2) (k, e);$   
 a) 1439 (4) (k, e); 2863 (4) (k, e); 2928 (7) (k, e);  
 b) 1438 (3) (k, e); 2861 (8) (k, e); 2926 (12) (k, i, e).

#### 2) 3,6-Endoäthylen-hexahydro-dimethylanilin, $C_8H_{13} \cdot N(CH_3)_2$ .

Aufnahmen: Pl. 3309 und 3310 m. F.,  $t = 16$  bzw. 60 (enger Spalt); Pl. 3311, m. F. C.,  $t = 38$ ; Ugd. mst., Sp. st.;  $n = 50$ .

$\Delta\nu = 250 (3) (e); 323 (5) (e, c); 373 (1) (e); 399 (3) (e, c); 447 (2) (e); 482 (1?) (e);$   
 $510 (2) (e); 562 (4) (e, c); 754 (6) (f, e, c); 803 (8) (k, e, c); 836 (4) (k, e); 875 (4) (k, e);$   
 $951 (0) (k, e); 990 (1/2) (k, e); 1026 (8) (k, e); 1039 (8) (k, e); 1073 (6) (k, e); 1102 (6) (k, e);$   
 $1150 (4) (k, e); 1195 (1/2?) (e); 1233 (8) (k, e); 1307 (1) (k, e); 1328 (1/2?) (e); 1443 (7d) (k, e);$   
 $1459 (7d) (k, e); 2758 (8) (k); 2862 (6) (k, e); 2914 (12) (k, e); 2942 (16) (k, e).$

#### 3) 2,5-Endoäthylen-hexahydro-benzoësäure-äthylester, $C_8H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_6$ .

Aufnahmen: Pl. 3252, m. F.,  $t = 16$ ; Pl. 3253, m. F. C.,  $t = 10$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 44$ . Große Dispersion: Pl. A 114, m. F.,  $t = 60$ ; Ugd. s., Sp. m.,  $n = 37$ .

$\Delta\nu = 263 (2b) (e); 314 (3/4b) (e); 370 (2b) (\pm e, c); 541 (1/4d) (e, c); 599 (1/2) (e);$   
 $799 (7s) (k, f, e, c); 817 (0b) (e); 831 (0b) (e); 857 (3) (k, e); 871 (3) (k, e); 915 (0) (k, e);$   
 $927 (0) (k, e); 935 (00b) (e); 980 (1/2) (k, e); 1025 (3b) (k, e); 1038 (3b) (k, e); 1058 (3) (k, e);$   
 $1074 (3) (k, e); 1101 (3) (k, e); 1181 (2d) (k, e); 1231 (3b) (k, e); 1270 (1/2) (k, e); 1294 (00)$   
 $(e); 1317 (0) (e); 1352 (0) (k, e); 1442 (6b) (k, e); 1452 (4d) (k, e); 1473 (1d) (e); 1727 (3b)$   
 $(e); 2866 (6b) (k, e); 2928 (8b) (k, e); 2948 (8b) (k, e).$

4) 3,6-Endoäthylen-hexahydro-*o*-phthalsäure-dimethylester,  
 $C_8H_{12}(CO_2.CH_3)_2$ .

Die Darstellung dieses Stoffes erfolgte durch katalytische Hydrierung von 3,6-Endoäthylen- $\Delta^4$ -tetrahydro-*o*-phthalsäure-dimethylester (Stoff Nr. 10) mit dem Platinkatalysator Nr. 13 der Membranfiltergesellschaft Göttingen in Eisessig. In seinen Eigenschaften stimmte der Ester gut mit dem von K. Alder und G. Stein bzw. von H. Bode<sup>8)</sup> beschriebenen Präparat überein. Sdp.<sub>12</sub> 145—146° (Lit.<sup>8)</sup>: Sdp.<sub>30</sub> 176°;  $n_D^{20}$  1.4793 (Lit.<sup>8)</sup>:  $n_D^{20}$  1.4808).

Aufnahmen: Pl. 3248, m. F., t = 16; Pl. 3249, m. F. C., t = 10; Ugd. m., Sp. m., n = 46. Große Dispersion: Pl. A 118, m. F., t = 57, Ugd. s., Sp. s., n = 39.

$\Delta v$  = 224 (00) (e); 261 (3) (e, c); 324 (5) (e, c); 348 (0) (e); 376 (0) (e, c); 462 (4) (f,  $\pm$  e, c); 500 (0) (e); 574 (00) (e); 646 (0) (e); 774 (2) (k, e); 808 (6) (k, i, f, e); 852 (1/2) (e); 871 (1/2) (e); 902 (1/2) (e); 924 (2) (k, e); 947 (1/2) (e); 984 (1/2) (e); 1008 (1/2) (e); 1036 (3b) (k, e); 1064 (4) (k, f, e); 1080 (3) (k, e); 1105 (2) (k, e); 1136 (2) (k, e); 1180 (1d?) (k, e); 1226 (5) (k, e); 1259 (0) (e); 1356 (0) (k, e); 1443 (4) (k, e); 1453 (2b) (e); 1738 (4b) (e); 2871 (3) (k, e); 2940 (7sb) (k, i, e); 3003 (0) (e).

5) *o-cis*-Dimethyl-cyclohexan,  $C_8H_{10}(CH_3)_2$ .

Vergl. Miller-Piaux<sup>9)</sup>.

6) Tetrahydro-dicyclohexadien,  $C_{12}H_{20}$ .

Da bis jetzt nur die Konstanten dieses Stoffes, nicht aber die genauen Arbeitsvorschriften von K. Alder und G. Stein bzw. von H. Bode<sup>10)</sup> bekanntgegeben wurden, wird im folgenden kurz die Darstellung dieser Verbindung beschrieben: Sie erfolgte durch katalytische Hydrierung des Gemisches der isomeren Dihydro-dicyclohexadiene (Substanz Nr. 7): 9 g des Isomeren-Gemisches wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und in Gegenwart von 0.5 g des Platinkatalysators Nr. 17 der Membranfiltergesellschaft Göttingen hydriert; in 95 Min. wurde die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Tetrahydroprodukt zeigte den Schmp. 3—4°. Sdp.<sub>12</sub> 102° (Lit.<sup>10)</sup>: Sdp.<sub>76</sub> 239°;  $n_D^{20}$  1.5042 (Lit.<sup>10)</sup>:  $n_D^{20}$  1.5042).

Aufnahmen: Pl. 3260, m. F., t = 21; Pl. 3262, m. F., t = 16; Pl. 3261, m. F. C., t = 10; Ugd. m., Sp. st., n = 63, große Dispersion, Pl. A 117, m. F., t = 50; Ugd. s., Sp. m., n = 43.

$\Delta v$  = 224 (00) (e); 265 (00) (e); 316 (1/2) (e); 354 (3) (e, c); 420 (1) (e, c); 452 (1/2) (e); 458 (4) (e, c); 498 (1/2) (e); 727 (10) (k, g, f, e, c); 807 (5) (k, e, c); 835 (1/2) (e); 850 (5) (k, e, c); 865 (1/2) (e); 897 (00) (e); 934 (4d) (k, e); 977 (1/2) (e); 997 (3d) (k, e); 1033 (2) (k, e); 1045 (2) (k, e); 1055 (4) (k, e); 1067 (5) (k, e); 1087 (1) (e); 1108 (2) (e); 1128 (2) (k, e); 1150 (0) (e); 1162 (1) (k, e); 1225 (4d) (k, e); 1240 (4d) (k, e); 1271 (1) (e); 1307 (2) (k, e); 1329 (3/2) (k, c); 1334 (3/2) (k, e); 1358 (3) (k, e); 1439 (6) (k, e); 1443 (3) (e); 1457 (3) (k, e); 1470 (3) (e); 2860 (12) (k, i, e); 2903 (10) (k, i, e); 2928 (10b) (k, i, c); 2942 (3d) (e).

7) Dihydro-dicyclohexadien,  $C_{12}H_{18}$  (Gemisch der Isomeren a. u. b.).

K. Alder u. G. Stein<sup>11)</sup> haben die partielle Hydrierung des Dicyclohexadiens (Sbst. Nr. 8) in alkohol. Lösung in Gegenwart des Paalschen Katalysators durchgeführt. In der Absicht, die Hydrierung ohne Umlagerungerscheinungen sicherzustellen, wurde

<sup>8)</sup> A. 514, 28 [1934]; B. 70, 1167 [1937].

<sup>9)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences, 197, 412 [1933].

<sup>10)</sup> A. 496, 197 [1932]; B. 67, 615 [1934].

<sup>11)</sup> A. 496, 200 [1932]; H. Bode, B. 70, 1170 [1937].

die partielle Hydrierung in Eisessig bzw. in einem Falle in einem Gemisch von Eisessig und Äther durchgeführt: Hierzu wurden 13.6 g Dicyclohexadien in 65 ccm Eisessig gelöst, und nach Zusatz von 0.7 des Platinkatalysators Nr. 13 der Membranfiltergesellschaft in Göttingen hydriert, wobei in 247 Min. 2030 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert, die äther. Lösung von der Essigsäure durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung befreit und nach dem Trocknen über Natriumsulfat mehrmals im Vak. destilliert. Das Präparat zeigte 3-mal dargestellt folgende Konstanten:  $Sdp_{13}$  100—101°,  $Sdp_{12}$  97—98° bzw. 99—101° (Lit.:  $Sdp_{18}$  107—108<sup>11</sup>) bzw.  $Sdp_{20}$  113—114<sup>12</sup>);  $n_D^{20}$  1.5183, 1.5177, 1.5180; (Lit. <sup>12</sup>):  $n_D^{20}$  1.5093). B. A. Kasanski und L. G. Wolfsson<sup>12</sup>) haben, wie aus dem Refraktionswert hervorgeht, wohl ein etwas weiter hydriertes Produkt in Händen gehabt, da mit zunehmender Wasserstoffaufnahme die Refraktionswerte sinken.

Aufnahmen: Pl. 3250, m. F., t = 16; Pl. 3251, o. F., t = 10; Ugd. s., Sp. st., n = 69. Große Dispersion: Pl. A 112, m. F., t = 48; Ugd. ss., Sp. m., n = 47.

$\Delta\nu$  = 155 (7) ( $\pm$ e, c); 212 (1d) (e); 263 (4) (e); 350 (5) (e, c); 379 (5) (5, dpp. ?) (e, c); 453 (4) (k, e, c); 473 (5) (k, e); 502 (1) (e, c); 561 (00) (e); 692 (2) (k, f, e); 715 (5) (k, e); 730 (5) (k, e); 759 (5) (k, e, c); 790 (0) (e); 807 (5) (k, e, c); 842 (5) (k, e); 870 (3) (k, e); 897 (3) (k, e); 935 (4) (k, e); 963 (1) (k, e); 988 (1) (e); 1050 (4) (k, e); 1064 (9) (k, e); 1080 (1/2) (e); 1105 (5) (k, e); 1131 (00) (e); 1162 (4) (k, e); 1226 (9) (k, e); 1298 (1d) (k, e); 1353 (1) (k, e); 1439 (8) (k, e); 1455 (1) (e); 1470 (1) (e); 1612 (4) (k, e); 1645 (8) (e); 1676 (00) (e); 2830 (3) (k, e); 2866 (8) (k, e); 2903 (3) (e); 2928 (8b) (q, p, k, i, e); 3018 (12) (q, k, i, e); 3048 (6) (k, e).

### 8) Dicyclohexadien, $C_{12}H_{16}$ .

Die Dimerisierung des  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiens erfolgte nach den Angaben von F. Hofmann und P. Damm<sup>13</sup>). Die Konstanten des Präparats stimmen mit den Angaben von F. Hofmann und P. Damm<sup>13</sup>), H. Bode<sup>14</sup>) bzw. B. A. Kasanski und L. G. Wolfsson<sup>12</sup>) überein.  $Sdp_{12}$  96—97° (Lit.:  $Sdp_{20}$  229—230° bzw.  $Sdp_3$  86—87<sup>13</sup>);  $Sdp_4$  88° bis 90<sup>12</sup>);  $n_D^{20}$  1.5258 (Lit.:  $n_D^{14}$  1.5288<sup>13</sup>);  $n_D^{20}$  1.5265<sup>14</sup>);  $n_D^{20,5}$  1.5267<sup>12</sup>)).

Aufnahmen an zwei verschiedenen Präparaten: A) Pl. 1982, m. F., t = 14; Pl. 1983, o. F., t = 9; Ugd. ss., Sp. st.; n = 102. B) Pl. 3242, m. F., t = 16; Pl. 3243, o. F., t = 9; Ugd. s., Sp. st., n = 112; mit großer Dispersion: Pl. A 105, m. F., t = 48, n = 68. Spektrum A wies eine C:C-Frequenz  $\Delta\nu$  = 1577 (1) auf, die höchstwahrscheinlich dem spurenweisen Vorhandensein von Cyclohexadien [ $\omega$ (C:C) = 1574 (20)] zuzuschreiben ist. Im übrigen waren die Spektren beider Präparate praktisch identisch und führten zum Raman-Spektrum:

$\Delta\nu$  = 88 (3sb) (e); 151 (7sb) ( $\pm$ e, c); 226 (3b) (e, c); 264 (3b) ( $\pm$ e); 284 (1b) (e); 301 (00) (e); 341 (3) (e, c); 372 (5) ( $\pm$ e, c); 383 (5s) ( $\pm$ e, c); 416 (1) (e); 447 (1b) (e); 475 (6s) (k,  $\pm$ e, c); 500 (1/2) (k, e); 515 (1/2) (k, e); 550 (1) (e, c); 569 (0?) (e); 619 (1/2) (e, c); 635 (1/2) (k, e); 670 (1) (k, e); 676 (0) (e); 702 (0) (e); 708 (5) (k, e); 734 (1/2) (k, e); 763 (5) (k, e, c); 814 (1) (k, e, c); 840 (3) (k, e); 860 (1/2) (e); 872 (3) (k, e, c); 882 (1/2) (e); 900 (2) (k, e); 935 (4) (k, e); 953 (2) (k, e); 968 (1) (e); 985 (3) (k, e); 988 (1) (e); 1012 (3) (k, i, e); 1041 (3) (k, e); 1055 (3) (k, e); 1072 (5b) (k, i, e); 1083 (2) (k, e); 1118 (2) (k, e); 1158 (3) (k, e); 1174 (3) (k, e); 1194 (1/2) (e); 1204 (1/2) (e); 1227 (8) (k, i, e); 1290 (1/2) (k, e); 1309 (1/2) (k, e); 1344 (1/2) (k, e); 1441 (8b) (k, f, e); 1459 (1/2) (e); 1614 (6s) (k, e); 1646 (7) (k, e); 1652 (3) (k, e); 2838 (8) (q, k, e); 2877 (6) (k, e); 2928 (7sb) (q, p, o, k, i, e); 3017 (5) (q, o, k, i, e); 3042 (10b) (c, k, i, e); 3141 (3) (q, k).

<sup>12</sup>) C. 1939 II, 4226.

<sup>13</sup>) C. 1926 I, 2344.

<sup>14</sup>) B. 70, 1167 [1937].

9) Cyclohexen,  $C_6H_{10}$ .

Raman-Spektrum, gemittelt aus den Angaben 7 verschiedener Autoren; das eigentlich zum Vergleich benötigte Spektrum von 5,6-Dimethyl-cyclohexen-(1) wurde noch nicht bearbeitet.

10) 3,6-Endoäthylen- $\Delta^4$ -tetrahydro-*o*-phthalsäure-dimethylester,  $C_8H_{10}(CO_2CH_3)_2$ .

Die Diensynthese dieses Esters erfolgte auf folgendem Wege: 10 g  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien wurden mit 25 g frisch destilliertem Maleinsäuredimethylester 24 Stdn. im Bombenrohr auf 160—165° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden zuerst im Vak. die überschüssigen Ausgangsmaterialien abdestilliert und dann der Ester bei der Vakuumdestillation als weiße, krystallinisch erstarrende Masse gewonnen. Ausb. 84% d. Theorie. Zur Reinigung wurde aus der 5- bis 6-fachen Menge Petroläther umkristallisiert und 2-mal im Vak. sublimiert. Weiße Nadeln, Schmp. 71—72° (Lit.<sup>14</sup>): Schmp. 66°, Bode), Sdp.<sub>12</sub> 146°.

Aufnahmen: Pl. 2001, m. F., t = 14 (geschmolzen,  $\vartheta = 60^\circ$ ); Pl. 3263, m. F., t = 16,  $\vartheta = 100^\circ$ ; Ugd. m., Sp. st., n = 29. Krystallpulver: F<sub>1</sub> 542, t = 62; F<sub>2</sub> 268, t = 48; n = 27. — Die am geschmolzenen und krystallisierten Zustand gewonnenen Spektren stimmen miteinander überein und werden zu folgendem gemittelten Raman-Spektrum zusammengezogen:

$\Delta\nu = 222$  (2sb) (e); 264 (2b) ( $\pm$ e); 374 (3b) (e); 431 (5) ( $\pm$ e); 551 (0b) (e); 656 ( $\frac{1}{2}$ b) (e); 750 (1) (e); 800 (3) (e); 828 (6) (k, e); 906 (3) (k, e); 947 (5) (k, e); 1000 (3?) (e); 1043 (5) (k, e); 1167 (4) (k, e); 1229 (5) (k, e); 1320 (2) (k, e); 1366 (1?) (e); 1450 (5b) (k, e); 1615 (4b) (k, e); 1743 (4b) (e); 2870 (3d) (k, e); 2953 (10b) (k, e); 2965 (8) (k, i); 3046 (8) (k, i, e); 3134 (2?) (k).

11) 2,5-Endoäthylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzoësäure-äthylester,  $C_8H_{11}CO_2C_2H_5$ .

Aufnahmen: Pl. 3241, m. F., t = 16, Pl. 3242, o. F., t = 10 (überstarker Ugd. im Blau); Pl. 3247, m. F. C., t = 10; Ugd. m., Sp. st.; n = 64; Große Dispersion; Pl. A 107, m. F., t = 47, n = 37.

$\Delta\nu = 204$  (1sb) (e, c); 246 (0b) (e); 287 (1) (e); 300 (4b) (k,  $\pm$ e); 363 (3sb) ( $\pm$ e, c); 420 (2b) (e, c); 475 ( $\frac{1}{2}$ ) (e, c); 590 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 620 ( $\frac{1}{2}$ ?) (e); 640 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 658 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 718 (1) (k, e); 755 (2b) (k, e, c); 805 (6b) (k, e); 821 (4) (e); 841 (2) (e); 861 (5) (k, e, c); 884 (2) (k, e); 922 (1b) (k, e); 950 (4) (k, e); 1015 (5) (k, e); 1050 (6) (k, e); 1081 (1) (e); 1118 (3) (k, e); 1162 (4) (k, e); 1176 (4) (k, e); 1230 (6) (k, e); 1255 (00) (e); 1285 (00) (e); 1318 (00) (e); 1359 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 1446 (4) (k, e); 1457 (3) (k, e); 1617 (6) (k, e); 1730 (4) (e); 2867 (6) (k, e); 2939 (10sb) (k, i, e); 2976 (8sb) (q, p, k, i, e); 3047 (8) (p, o, k, i, e); 3147 (3?) (k).

12) 2,5-Endoäthylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd,  $C_8H_{11}CHO$ .

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von O. Diels und K. Alder<sup>16</sup>; durch längeres Erhitzen konnte jedoch die Aldehydausbeute gesteigert werden. Aus 8 g  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und 10 g frisch destilliertem Acrolein, die 12 Stdn. in einem mit  $CO_2$  gefüllten Bombenrohr auf 95° erhitzt wurden, konnten 7.5 g des Aldehyds gewonnen werden. Sdp.<sub>12</sub> 82—84°. Die Reindarstellung erfolgte über das 2-mal umkristallisierte Semicarbazone, Schmp. 175—176° (Lit.<sup>15</sup>): Schmp. 176—177°, und dessen Zersetzung durch Oxalsäure im Dampfstrom. Der gereinigte Aldehyd zeigte den Sdp.<sub>12</sub> 82° bis 84° (Lit.: Sdp.<sub>12</sub> 84—85°<sup>15</sup>)).

Aufnahme: Pl. 1989, m. F., t = 14; Ugd. st., Sp. st.; n = 33.

<sup>16</sup>) A. 478, 144 [1930].

$\Delta\nu = 164$  (1) (e); 242 (3) ( $\pm$ e); 335 (5b) (f,  $\pm$ e); 377 (4) (e); 427 (5) ( $\pm$ e, c); 598 (0) (e); 757 (8) (f, e, c); 815 (7) (e, c); 833 (2) (e); 853 (1) (e); 899 (3) (e); 917 (4) (e); 947 (4) (e); 1032 (4b) (e); 1116 (2) (e); 1163 (5b) (e); 1223 (5) (e); 1343 (1) (e); 1389 (3) (e); 1447 (5) (e); 1562 (2?) (e); 1612 (7) (e); 1718 (6) (f, e); 2870 (4) (e); 2944 (8b) (e). (C.H.-Valenzfrequenz-Spektrum unvollständig!)

13) Bicyclo-[2.2.2]-octen (3,6-Endoäthylen- $\Delta^1$ -tetrahydro-benzol),  $C_8H_{12}$ .

Lösung in  $CCl_4$ ; Aufnahmen: Pl. 3317, m. F.,  $t = 32$ ; Pl. 3318, m. F. C.; m. F. C.,  $t = 21$ . Ugd. s., Sp. m.; nach Abzug der Lösungsmittel-Linien  $n = 42$ .

$\Delta\nu = 410$  (2?) (e, c); 588 (1/2) (e, c); 623 (0) (e); 685 (1/2) (e); 799 (5) (k, e); 826 (1) (e); 864 (1) (k, e); 893 (1) (e); 915 (1) (e); 942 (3) (k, e); 1011 (6) (e); 1034 (5) (k, f, e); 1094 (2) (k, e); 1118 (e) (k, e); 1164 (5) (k, e); 1226 (5) (k, e); 1265 (1) (e); 1354 (1) (k, e); 1393 (1/2) (k, e); 1444 (3) (k, e); 1614 (5) (k, e); 2862 (8) (k, e); 2942 (7sb) (k, e); 3045 (4) (k, e).

14) Dihydro-dicyclohexadien,  $C_{12}H_8$  (vielleicht ein Gemisch der Isomeren b und c).

Bei einem Hydrierungsversuch konnte ein in seinem Raman-Spektrum von Sbst. Nr. 7 abweichendes, partiell hydriertes Dicyclohexadien auf folgendem Wege gewonnen werden: 12 g Dicyclohexadien wurden in 180 ccm absol. Methanol gelöst und mit 0.5 g 5-proz. Palladiumbariumsulfat-Katalysator hydriert. Als nach 150 Min. 1890 ccm Wasserstoff aufgenommen waren, wurde die Hydrierung unterbrochen; hierauf wurde vom Katalysator abfiltriert, die methylalkohol. Lösung mit 300 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers im Stickstoffstrom wurde der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff durch wiederholtes Destillieren über Natrium gereinigt.  $Sdp_{14} 103-103.2^\circ$ ;  $n_D^{20} 1.5186$  (Vergleich mit Sbst. Nr. 7:  $Sdp_{13} 100-101^\circ$ ,  $n_D^{20} 1.5183$ ).

Leider konnte aber die Darstellung dieses, durch das Auftreten einer neuen Doppelbindungs frequenz eigenartige, partielle Hydrierungsprodukt bis jetzt nicht noch einmal durchgeführt werden, da der damals verwendete Palladiumbariumsulfat-Katalysator nicht mehr zur Verfügung stand; mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Platin katalysatoren der Membranfiltergesellschaft in Göttingen konnten bei der partiellen Hydrierung nur die bei Sbst. Nr. 7 beschriebenen Verbindungen gewonnen werden, bei denen aber im Raman-Spektrum keine Veränderung der Lage der Doppelbindungs frequenzen wahrgenommen werden konnte.

Aufnahmen: Pl. 1992, m. F.,  $t = 14$ ; Pl. 1993, o. F.,  $t = 20$  (enger Spalt); Ugd. s., Sp. st.;  $n = 97$ .

$\Delta\nu = 150$  (3) ( $\pm$ e, c); 206 (0) (e); 261 (1) (e); 284 (3) ( $\pm$ e); 340 (3) ( $\pm$ e, c); 377 (1/2) (e); 435 (2) (k, e); 451 (1) (e); 469 (3) (k,  $\pm$ e, c); 495 (1) (e, c); 585 (2) (k, e, c); 627 (1) (e); 660 (1) (k, e); 690 (1) (k, e); 726 (1) (k, e); 743 (3) (k, e, c); 805 (4) (k, e, c); 840, (2) (k, e); 860 (4) (k, e, c); 898 (1) (k, e); 935 (2) (k, e); 982 (1) (k, e); 1017 (2) (k, e); 1050 (4) (k, e); 1064 (3) (k, e); 1107 (1) (k, e); 1122 (1) (k, e); 1164 (2) (k, e); 1210 (3) (k, e); 1225 (3) (k, e); 1243 (1/2) (k, e); 1302 (10) (k, e); 1328 (2) (k, e); 1358 (1) (k, e); 1437 (5b) (k, e); 1458 (2) (k, e); 1645 (3) (k, e); 1668 (4) (e); 2780 (0) (q, k); 2834 (3) (q, k, e); 2858 (10) (k, i, e); 2897 (8) (q, k, i, e); 2918 (12) (q, k, i, e); 2929 (10b) (q, p, o, k, i, e); 3017 (2) (o, k).

15) Dihydro-dicyclohexadien,  $C_{12}H_8$  (vielleicht ein Gemisch von Struktur c und Tetrahydro-dicyclohexadien).

Das als Sbst. Nr. 14 bezeichnete partiell hydrierte Dicyclohexadien-Präparat wurde nun zuerst mit einem Platin oxydkatalysator (nach R. Adams) in Äther weiter zu

hydrieren versucht. Da aber dabei keine nennenswerte Wasserstoffaufnahme eintrat, wurde der Kohlenwasserstoff wieder aus dem Reaktionsgemisch herausgearbeitet und mit einem 5-proz. Palladiumbariumsulfat-Katalysator in Eisessig weiter zu hydrieren versucht. Auch hier hörte die Wasserstoffaufnahme bald auf. Der in der üblichen Weise isolierte Kohlenwasserstoff wurde durch mehrfache Destillation über Natrium gereinigt.  $Sdp_{12}$  97.5—98.9°,  $n_D^{20}$  1.5086 (Vergleich mit den Konstanten des Isomerengemisches Nr. 7:  $Sdp_{12}$  97—98°,  $n_D^{20}$  1.5177; mit dem Tetrahydro-dicyclohexadien Nr. 6:  $Sdp_{12}$  102°,  $n_D^{20}$  1.5051).

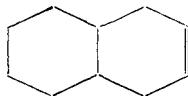
Aufnahmen: Pl. 2020, m. F., t = 14; Pl. 2021, m. F., t = 14; Ugd. s., Sp. st. Pl. 2022, o. F., t = 9; Ugd. st., Sp. st.; n = 77.

$\Delta v$  = 170 (1) ( $\pm e, c$ ); 295 (2) ( $\pm e$ ); 326 (2) ( $\pm e, c$ ); 350 (1) (e); 452 (2) (k, i, e, c); 475 (2) (k, e, c); 583 (3) (k, e, c); 729 (6) (k, e, c); 805 (6) (k, e, c); 846 (3) (k, e); 862 (4) (k, e); 933 (1, dopp.?) (k, e); 978 (2) (k, e); 998 (2) (k, e); 1017 (2) (k, e); 1034 (2) (k, e); 1057 (4) (k, e); 1110 (1) (k, e); 1154 (2) (k, e); 1176 (2) (k, e); 1228 (3b) (k, e); 1261 (2) (k, e); 1330 (2) (k, e); 1358 (1) (k, e); 1435 (6b) (k, e); 1670 (4) (e); 2827 (3) (q, k, e); 2857 (10) (k, i, e); 2900 (8) (q, k, e); 2926 (12sb) (q, p, o, k, i, e).

### 16) 1,6-Dimethyl-cyclohexen-(1).

Vergl. Chiurdoglu u. Guillemonat<sup>16)</sup>.

### 17) *trans*- $\Delta^2$ -Octalin.



Die Darstellung dieses Stoffes erfolgte nach den Angaben von H. Leroux<sup>17)</sup> durch Wasserabspaltung aus dem *trans*-Dekalol (Schmp. 75°) mit Hilfe von entwässertem, frisch geschmolzenem Kaliumhydrosulfat. Die Konstanten des Kohlenwasserstoffs zeigten befriedigende Übereinstimmung mit den Angaben von N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak<sup>18)</sup> bzw. W. Hückel und H. Friedrich<sup>19)</sup>. Schmp. —19° bis —18° (Lit.<sup>19)</sup>: —21° bis —20°;  $Sdp_{12}$  61—62° (Lit.<sup>18)</sup>:  $Sdp_{760}$  189°;  $n_D^{20}$  1.4842 (Lit.<sup>19)</sup>:  $n_D^{20}$  1.4841 bzw. <sup>18)</sup>  $n_D^{21}$  1.4851).

Aufnahmen: Pl. 3291, m. F., t = 16; 3292, o. F., t = 10; Ugd. s., Sp. mst.; n = 70. Große Dispersion: Pl. A 150, m. F., t = 51; Ugd. s., Sp. s.; n = 38.

$\Delta v$  = 140 (6) (e); 211 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 319 (0) (e); 383 (3) (e, c); 403 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 416 (8) (k, f,  $\pm e, c$ ); 420 (2) (e); 466 (4) + 471 (4) (k, e, c); 516 (2) + 532 (2) (e, c); 588 (1) (e, c); 664 (2) (k, e); 721 (2) (k, e); 748 (6) (k, e, c); 783 (2) (e); 845 (3) + 854 (3) (k, e, c); 879 (3) (e); 911 (4) (k, e); 966 (4) (k, e); 1024 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 1050 (0) (e); 1066 (6) (k, e); 1095 (3) + 1106 (3) (k, e); 1157 (5) (k, e); 1200 (2) + 1221 (3) (k, i, e); 1234 (1) (e); 1250 (1) (k, e); 1292 (2) (k, e); 1343 (5) (k, e); 1360 (6) (k, e); 1428 (6) + 1441 (10) (k, e); 1650 (8) (f, e); 2646 (1) (k); 2840 (10b) (k, e); 2906 (10) ... 2927 (10) (q, p, k, i, e); 3016 (8b) (q, k, e).

<sup>16)</sup> Bull. Soc. chim. France 5, 1624 [1938].

<sup>17)</sup> Ann. Chim. [8] 21, 458 [1910] (C. 1911 I, 318).

<sup>18)</sup> B. 58, 1292 [1925].

<sup>19)</sup> A. 451, 132 [1927]; B. 58, 1451 [1925].