

Der Zerfall der dimolekularen farblosen Nitrosoverbindungen in einfache gefärbte Moleküle, wie er von Piloty<sup>1)</sup> nachgewiesen und besonders von J. Schmidt<sup>2)</sup> in zahlreichen Fällen eingehend studiert wurde, dient hier als analoges Beispiel. Besonders typisch ist hierfür das farblose, von Bamberger<sup>3)</sup> untersuchte tertiäre Nitrosobutan, das beim Lösen zunächst farblose Doppelmolekeln bildet, die dann nach einigen Minuten in blau gefärbte einfache Molekeln zerfallen.

Für die Annahme eines Gleichgewichtszustandes ähnlich dem des Stickstoffdioxyds  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  ergeben aber die äußerst sorgfältigen und zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen Gomberts<sup>4)</sup> gar keine Anhaltspunkte. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchen übersteigen den Betrag, der sich als Abweichung vom doppelten Molekulargewicht infolge der nachgewiesenermaßen nur in kleinem Betrage stattfindenden Dissoziation ergeben würde. Die auffallend niedrigen Werte in Naphthalinlösung schreibt Gombert wohl mit Recht einer teilweisen Zersetzung bei der hohen Temperatur zu.

Ich beabsichtige auch nach dieser Richtung hin Versuche anzustellen. Einen Entscheid auf Grund experimenteller Ergebnisse über die Formulierung zu fällen, ist jetzt noch unmöglich, besonders auch deswegen, weil die Existenzmöglichkeit eines beständigen Hexaphenyläthans diese Ansichten beträchtlich modifizieren müßte.

#### 419. N. Zelinsky und A. Gorsky: Zur Kenntnis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols.

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908.)

Dem Studium dieser wichtigen Kohlenwasserstoffe sind bereits einige Arbeiten gewidmet worden. Dihydrobenzol wurde zum erstenmal von v. Baeyer<sup>5)</sup> mittels Chinolin aus *p*-Dibromhexamethylen dargestellt; dies Präparat siedete bei 84—86° (korr.). Ferner hat Markownikoff<sup>6)</sup> für die beiden möglichen Dihydrobenzole, welche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 220, 456 [1898]; 34, 1867 [1901]; 35, 3114, 3116 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2323, 2336, 2727 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 687 [1903], siehe auch 34, 3877 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 2041 [1904].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 1840 [1892]; Ann. d. Chem. 278, 95.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 302, 30 [1898].

er aus den Dichloriden des Naphtha-Hexamethylens mittels Chinolin erhalten hat, die Siedetemperatur  $83-86^{\circ}$  gefunden. Forteys<sup>1)</sup> Kohlenwasserstoff, der sich bei der Einwirkung von Chinolin auf Dichlorhexamethylen bildete, siedet bei  $81-82^{\circ}$ . Angaben über zwei Dihydrobenzole finden wir ferner bei Harries und Antoni<sup>2)</sup>. Sie wurden bei der trocknen Destillation der Phosphate von 1.3- bzw. 1.4-Diaminohexamethylen erhalten und siedeten beide bei  $81.5^{\circ}$  (korr.). Aus *o*-Dibromhexamethylen mittels Chinolin hat Crossley<sup>3)</sup> ein Dihydrobenzol mit dem Sdp.  $81.5-82^{\circ}$  (767 mm) erhalten. Nur bei letztgenanntem Forscher begegnen wir einem triftigen Beweise, daß sein Dihydrobenzol einen individuellen Kohlenwasserstoff mit bestimmter Lage der Doppelbindungen ( $\Delta^{1.3}$ ) vorstelle.

Im Laufe der letzten Jahre hat sich auch in unserem Laboratorium unter anderem ebenfalls Material angesammelt, das sich auf die beiden Dihydrobenzole und eines der Dihydrotoluole bezieht, und das wir jetzt mitteilen wegen des Interesses, welches gegenwärtig die optischen Eigenschaften der Cyclohexadien-Derivate im Zusammenhange mit ihrer Konstitution darbieten. Auch haben wir uns überzeugt, daß die isomeren Dihydrobenzole sich von einander durch ihre Siedetemperaturen scharf unterscheiden.

#### Dihydrobenzol aus *p*-Dibrom-hexamethylen. Cyclohexadien-(1.4).

Wir haben zur Reaktion mit Chinolin ausschließlich die *trans*-Form des *p*-Dibromhexamethylens (Schmp.  $114^{\circ}$ ) genommen und erhielten in guter Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, der nach dem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Trocknen über Natrium konstant innerhalb eines Grades siedete. Nach zweimaliger Destillation konnte der Kochpunkt  $85.5^{\circ}$  (korr.) festgestellt werden. Der Kohlenwasserstoff erstarrt nicht bei  $-20^{\circ}$ . In einem zugeschmolzenen Gefaße in trockenem Zustande bleibt er jahrelang unverändert.

0.1515 g Subst.: 0.4988 g  $\text{CO}_2$ , 0.1365 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_8$ . Ber. C 89.91, H 10.09.

Gef. » 89.80, » 10.19.

Für diesen Kohlenwasserstoff gibt v. Baeyer<sup>4)</sup> die Siedetemperatur  $84-86^{\circ}$  (korr.) an. Für ein frisch destilliertes Präparat haben wir folgende Konstanten ermittelt:

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 73, 945 [1898]. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 328, 93, 105 [1903].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 85, 1470 [1904].

<sup>3)</sup> l. c. Wir teilen unsere Analyse mit, da für den von v. Baeyer dargestellten Kohlenwasserstoff keine angegeben wurde. Auch fehlen solche bei dem Dihydrobenzol mit dem Sdp.  $83-86^{\circ}$ , welches Markownikoff aus den erwähnten Dichloriden gewonnen hat.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8471 \\ d_4^{15} = 0.8519 \\ n_D^{20} = 1.4729 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 26.50. \\ \text{Ber. für } C_6H_8 \overline{2} = 26.83. \end{array}$$

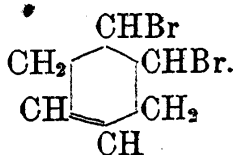
Brühl<sup>1)</sup> gibt für das Baeyersche Präparat dieselbe Mol.-Refr. (26.51) an. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das optische Verhalten dieses Dihydrobenzols eine ziemlich große Erniedrigung der Mol.-Refr. (0.3), eben dieselbe, die wir auch bei Benzol antreffen, vorstellt. Wir haben die früheren Bestimmungen für Benzol wiederholt und seine Mol.-Refr. zu 26.11 gefunden. Brühl<sup>2)</sup> gibt 26.13 an, während die Theorie 26.43 fordert. Die diesbezügliche Ähnlichkeit zwischen Benzol und Dihydrobenzol kann schwerlich auf einem Zufall beruhen.

Von chemischer Seite zeichnet sich dieses Dihydrobenzol durch seine besondere Neigung zur Bildung des Tetrabromids aus. Schon lange bevor das erste Brommolekül in Chloroformlösung ganz zugegeben ist, wird das Auftreten des Tetrabromids mit dem Schmp. 188° (korr.) beobachtet, gleichzeitig damit entsteht auch ein flüssiges Produkt, das sich als Dibromid erwies. Es siedete bei ca. 105° unter 15 mm und stellt ein farbloses Öl mit schwach ätzendem Geruch vor.

0.2779 g Subst.: 0.4340 g AgBr.

$C_6H_8Br_2$ . Ber. Br 66.64. Gef. Br 66.46.

Das diesem Dihydrobenzol entsprechende Dibromid ist noch nicht beschrieben worden. Im Schnee-Salzgemisch erstarrt es ganz zu einer krystallinischen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur bis auf eine geringe Masse Krystalle wieder auftauft; auf einem Tonteller abgepreßt, schmelzen sie bei 95°. Das von uns dargestellte Dibromid stellt die Zwischenstufe vom Dihydrobenzol zum Tetrabromid vor, da es bei Zugabe des zweiten Brommoleküls, welches langsamer reagiert, in das Tetrabromid mit dem Schmp. 188° (korr.) umgewandelt wird. Unser Dibromid kann nur folgende Konstitution haben:



#### Dihydrobenzol aus *o*-Dibromhexamethylen. Cyclohexadien-(1.3).

Das andere von uns dargestellte Dihydrobenzol erhielten wir bei Einwirkung von Chinolin auf *o*-Dibromhexamethylen mit dem Sdp. 96° bei 12 mm. Aus 40 g des letzteren entstanden 13 g des mit ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1066 [1894].

<sup>2)</sup> l. c.