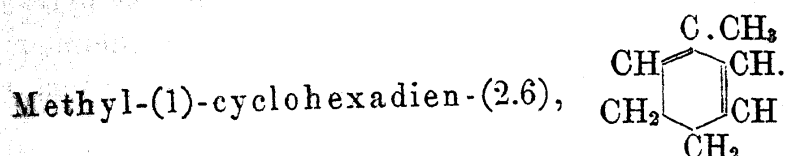


444. N. Zelinsky und A. Gorsky: Über Cyclohexadiene.
[Zweite Mitteilung.]

[Aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der K. Universität Moskau.]
(Eingegangen am 15. Juli 1908.)

Im Anschluß an unsere frühere Mitteilung (diese Berichte **41**, 2479 [1908]) über die isomeren Dihydrobenzole und das Dihydrotoluol und deren physikalische Konstanten veröffentlichen wir das von uns über das bisher noch unbekannte Dihydrotoluol und zwei Dihydroxylole gesammelte Material. An den im Folgenden beschriebenen, wie auch den früher untersuchten Cyclohexadienderivaten konnten wir die Tatsache feststellen, daß ihnen kein bedeutendes Inkrement der Molekularrefraktion zukommt.



Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes gingen wir aus vom Methyl-(1)-cyclohexen-(1), Sdp. 110.5—111° (korr.), dessen Konstitution von N. Zelinsky und J. Gutt¹⁾ festgestellt wurde. Zum Methyl-cyclohexen wurde unter Kühlung Brom in Chloroformlösung in berechneter Menge gegeben. Die Bromidbildung war von unbedeutender Bromwasserstoffausscheidung begleitet. Als Hauptprodukt entstand ein bei 100—102° unter 12 mm Druck siedendes Dibromid:

0.4292 g Sbst.: 0.6252 g AgBr.

$C_7H_{12}Br_2$. Ber. 62.46. Gef. 62.00.

Die Bromwasserstoffabspaltung geschah mittels Chinolin. Der sorgfältigst mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschene, über Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff wurde über metallischem Natrium fraktioniert. Die Siedetemperatur stellte sich sofort auf 109° (741 mm) ein, und die gesamte Flüssigkeit destillierte bei dieser Temperatur ohne Rückstand über. Korrigierter Siedepunkt: 110°.

0.1397 g Sbst.: 0.4556 g CO_2 , 0.1385 g H_2O .

C_7H_{10} . Ber. C 89.29, H 10.71.

Gef. » 88.96, » 11.10.

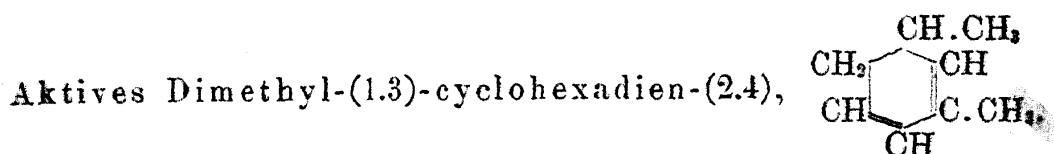
Schwefelsäure-Alkoholmischung färbt den Kohlenwasserstoff bei gelindem Erwärmen blutrot. Salpetersäure (1.40) erzeugt eine blauviolette Färbung. Die bei der Destillation beobachtete verhältnis-

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 476 [1906].

mäßig starke Einwirkung des Kohlenwasserstoffs auf das Natrium scheint bei allen Hexadienen mehr oder weniger ausgeprägt aufzutreten. Die Konstitution unseres Kohlenwasserstoffs läßt sich auf Grund seiner Entstehung aus dem Dibromid des Methyl-(1)-cyclohexens-(1) durch die oben gegebene Formel des Methyl-(1)-cyclohexadiens-(2.6) darstellen:

Die physikalischen Konstanten sind folgende:

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8292 \\ n_D^{20} = 1.4710 \end{array} \right\} \text{ Mol.-Refr. } C_7H_{10} \bar{2}. \quad \begin{array}{l} \text{Ber. 31.43.} \\ \text{Gef. 31.70.} \end{array}$$



Als Ausgangsmaterial diente das bei 127.8—128° (korr.) siedende Dimethyl-(1.3)-cyclohexen¹⁾, dargestellt aus dem Dimethyl-(1.3)-cyclohexanol-(3)²⁾ unter Wasserabspaltung mittels wäßriger Oxalsäure. Dieser Kohlenwasserstoff zeigt ein erhebliches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 95.81^\circ$. Sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure und Permanganat beweist die Abwesenheit einer Exo-Methengruppe³⁾. Zu diesem Kohlenwasserstoff wurde unter Kühlung die theoretische Menge Brom in Chloroformlösung gegeben. Die bei 130—135° (35 mm) überdestillierte Fraktion des Dibromids wurde in einer Ausbeute von 75 % der theoretischen erhalten. Die sehr schwache Färbung des Destillats deutet auf eine nur unerhebliche Zersetzung hin.

$$\alpha_D = 49.58^\circ.$$

0.2393 g Sbst.: 0.3258 g AgBr.

$C_8H_{14}Br_2$. Ber. Br 59.26. Gef. Br 57.94.

Der durch Destillation des Dibromids mit Chinolin erhaltene, wie oben gereinigte und fraktionierte Kohlenwasserstoff hatte einen Siedepunkt von 129—130° bei 745 mm.

0.1051 g Sbst.: 0.3424 g CO_2 , 0.1100 g H_2O . — 0.1145 g Sbst.: 0.3732 g CO_2 , 0.1197 g H_2O .

C_8H_{12} . Ber. C 88.81, H 11.19.

Gef. » 88.86, 88.91, » 11.71, 11.70.

Konstanten:

$$d_4^{15} = 0.8268.$$

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.8225 \\ n_D^{20} = 1.4675 \end{array} \right\} \text{ Mol.-Refr. } C_8H_{12} \bar{2}. \quad \begin{array}{l} \text{Ber. 36.03.} \\ \text{Gef. 36.47.} \end{array}$$

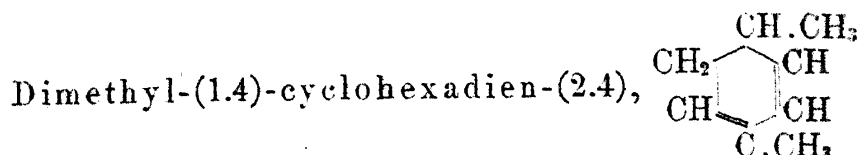
$$[\alpha]_D = 27.38^\circ.$$

¹⁾ N. Zelinsky und J. Zelikoff, diese Berichte 34, 3255 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 2877 [1901].

³⁾ Nach der Brühlschen Bezeichnung: diese Berichte 40, 891 [1907].

Das geringe Drehungsvermögen mag seine Erklärung vielleicht in dem Umstande finden, daß in unserem Kohlenwasserstoff neben dem Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(2.4) zugleich das isomere Klagesche¹⁾ $\Delta^{1.3}$ -Dihydrometaxylöl, für welches optische Aktivität ausgeschlossen ist, anwesend war²⁾.



Das uns als Ausgangsprodukt dienende Dimethyl-(1.4)-cyclohexen-(3) wurde aus dem Dimethyl-(1.4)-cyclohexanol-(4) durch Kochen des letzteren mit wäßriger Oxalsäure dargestellt. Die bei 127—130° übergegangene Fraktion des erhaltenen Kohlenwasserstoffs wurde zwecks Entfernung der letzten Spuren des Alkohols anhaltend über Natrium erhitzt, worauf der Kohlenwasserstoff bei endgültiger Fraktionierung einen konstanten Siedepunkt von 128.5° (korr.) zeigte. Er besitzt einen angenehm aromatischen, milde harzigen, anisartigen Geruch. Sabatier und Mailhe³⁾ geben für einen aus demselben Alkohol mittels Chlorzink dargestellten Kohlenwasserstoff den Sdp. 125° (korr.) an. Zweifellos ist unser Kohlenwasserstoff nicht identisch mit letzterem, so daß unter dem Einfluß des Chlorzinks die Wasserabspaltung jedenfalls in einer anderen Richtung vor sich geht.

0.1174 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.1348 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.1231 g H₂O.

C₈H₁₄. Ber. C 87.18, H 12.82.
Gef. > 87.32, 87.34, > 12.89, 12.94.

Konstanten:

$d_4^{20} = 0.8005$ } Mol-Refr. C₈H₁₄|[—]. Ber. 36.43.
 $n_D^{20} = 1.4457$ } Gef. 36.62.

Die Prüfung unseres Kohlenwasserstoffs durch Oxydation mit Chromsäure auf das Vorhandensein einer Exo-Methengruppe ergab ein negatives Resultat. Ein Keton konnte unter den flüchtigen Oxydationsprodukten mit Hilfe der Semicarbazidreaktion nicht nachgewiesen werden. Somit kommt unserem Ausgangsprodukt die folgende Konstitution zu:

¹⁾ Diese Berichte 40, 2362 [1907]. Bekanntlich hatte Klages für seinen Kohlenwasserstoff eine sehr hohe Molekularrefraktion (37.10) erhalten.

²⁾ Ebenso könnte die Aktivität durch die hohe Temperatur des Reaktionsverlaufs verringert werden.

³⁾ Compt. rend. 141, 20.