

Eigenthümlich ist die Bildung von Nitrobenzol bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Naphtakohlenwasserstoff. In dem von mir angewandten Ausgangsmaterial war, wegen der weit getriebenen Fractionirung, die Gegenwart von Benzol in erheblicherer Menge nicht gut möglich. Da auch Kijner immer die Bildung von Nitrobenzol aus dem Methylpentamethylen constatirt (l. c.), so mahnt dieser Umstand zu einiger Vorsicht, aus der Bildung von Nitrobenzolkohlenwasserstoffen bei der Nitrirung von Petroleumfractionen resp. anderen ähnlichen Destillaten definitiv auf das Vorhandensein der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe selbst zu schliessen.

Helsingfors, Laboratorium der Universität.

299. C. Harries und F. Kaiser: Ueber Reduction des Methylcyclohexenons.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Knoevenagel¹⁾ hat das Methylcyclohexenon mit Natrium und Alkohol zum Methylcyclohexanol reducirt. Wir untersuchten die Reduction des Methylcyclohexenons mit 2.5-procentigem Natriumamalgam in saurer Lösung und mit Aluminiumamalgam in Aether nach der früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Eschenbach²⁾ ausgearbeiteten Methode.

8 g Hexenon in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit Kältemischung gekühlt, werden allmählich mit 135 g 2.5-procentigem Natriumamalgam behandelt — 1 Molekül H_2 auf 1 Molekül Hexenon —. Die Flüssigkeit wird durch 20-procentige Essigsäure stets schwach sauer gehalten. Darnach wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Das vom Aether befreite Reductionsproduct scheidet bald feine, weisse Nadeln aus, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol als etwas derbere, prismatische Gebilde erhalten werden. Ausbeute gering, etwas besser beim Arbeiten mit Aluminiumamalgam.

Der Schmelzpunkt liegt bei 160—161°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.2080 g Subst.: 0.5762 g CO_2 , 0.1860 g H_2O .

$C_{14}H_{22}O_2$. Ber. C 75.68, H 9.91.

Gef. » 75.55, » 9.93.

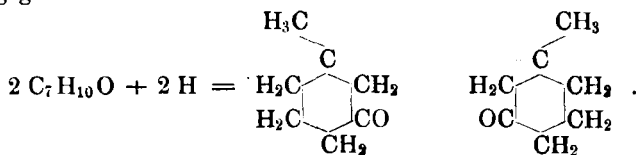
¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 141; 297, 150.

²⁾ Diese Berichte 29, 383.

Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: 0.2222 g Subst., gelöst in 21.14 g Benzol, bewirkten eine Depression von 0.24°.

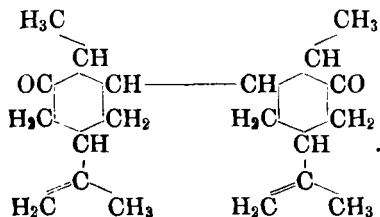
Ber. 222. Gef. 218.

Die Constitution dieses Körpers wird durch folgende Formel wiedergegeben:



Dass die Ketongruppen intact geblieben sind, zeigt die Bildung eines Hydrazons vom Schmp. 210° (unscharf). Man gelangt also auf diesem Wege zu hydrierten Diphenylderivaten. Der neue Körper dürfte als ein Diketodimethyldihexahydrophenyl anzusprechen sein.

Wir weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass auch nach der eben geschilderten Methode das Carvon in ein dimolekulares, prächtig krystallisirendes Diketon in sehr guter Ausbeute umgewandelt wird. Es ist dies augenscheinlich derselbe Körper, den Wallach¹⁾ kürzlich bei der Reduction des Carvons mit Zinkstaub und Natronlauge erhalten hat und dem folgende Formel zukommt.



Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich aus den früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit G. Eschenbach und F. Hübner²⁾ ausgeführten Untersuchungen.

¹⁾ Centralblatt 1898, 572.

²⁾ Ann. d. Chem. 296, 295.