

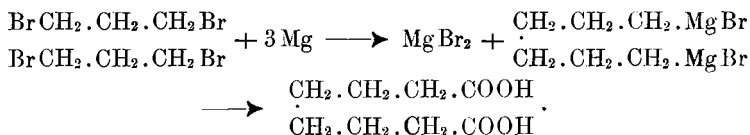
Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde zwecks Trennung von neutralen Nebenprodukten mit wäßrigem Alkali extrahiert; die wäßrige Lösung nach dem Waschen mit Äther wiederum angesäuert und mit Äther ausgezogen. Auf solche Weise erhielten wir eine geringe Menge (ca. 2 g) einer krystallinischen Säure, die, aus Benzol und Ligroin krystallisiert, bei 140° schmolz.

0.1796 g Sbst.: 0.3652 g CO₂, 0.1310 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.13, H 8.11.

Gef. » 55.45, 54.83, » 8.16, 8.02.

Es hat sich also nicht die gesuchte Glutarsäure, sondern Korksäure¹⁾ gebildet. Die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig, da die Reaktion vorherrschend im Sinne der Trimethylenbildung verläuft. Die Ausbeute ist auch dann nicht befriedigend, wenn man das Magnesium unter gleichzeitigem Einleiten der Kohlensäure hinzugibt. Die Reaktion verläuft zweifellos nach folgendem Schema, indem man als bewiesen ansehen darf, daß als intermediäres Produkt Hexamethylen-1.6-dimagnesiumbromid entsteht:



Die in diesem Versuche außer Kohlenwasserstoffen erhaltenen neutralen, übel riechenden Nebenprodukte haben keinen konstanten Siedepunkt und wurden nicht näher untersucht.

423. N. Zelinsky und J. Gutt: Ein Beitrag zur Kenntnis des Hexahydro-benzaldehyds.

[Laboratorium für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Als vor 4 Jahren der eine von uns²⁾ das Verhalten von Trioxy-methylen gegen magnesiumorganische Verbindungen studierte und sich als Resultat dieser Arbeit die Synthese des Cyclohexylcarbinols³⁾ aus dem Naphtha-Hexamethylenchlorid ergab, wurden auch sofort Versuche

¹⁾ Vergl. unsere vorläufige Mitteilung im Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 630 [1905].

²⁾ N. Zelinsky, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1903**, 434.

³⁾ Vergl. die späteren Angaben über diese Reaktion von P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. rend **139**, 343 [1904].

angestellt, die den Zweck hatten, durch Oxydation mit Chromsäure Hexahydro-benzaldehyd zu gewinnen. Diese Versuche hatten befriedigenden Erfolg; die Ausbeuten waren am besten (ca. 30—35 % der Theorie), wenn unter folgenden Bedingungen gearbeitet wurde.

Es wurden zwei Lösungen vorbereitet: a) 23 g Cyclohexylcarbinol + 115 g Eisessig und b) 13 g Chromsäureanhydrid + 8 g Wasser + 107 g Eisessig. Beide Lösungen werden auf 0° abgekühlt und auf einmal zusammengegossen. In wenigen Augenblicken steigt die Temperatur auf 30°. Das Gemisch wird dann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Das stark saure Destillat wird mit etwas Äther versetzt und mit trockenem Natriumcarbonat im Scheidetrichter langsam neutralisiert. Die aufschwimmende Ätherschicht wird abgehoben, der Äther aus dem Wasserbade nicht zu schnell verjagt und der Rückstand auf die Natriumbisulfidverbindung verarbeitet.

Letztere wird auf der Saugpumpe mit Alkohol und Äther gewaschen und liefert den Aldehyd bei der Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Natriumbicarbonat zurück. Bei der Destillation in einem Kohlensäurestrom erwies sich sein Siedepunkt als bei 157—158° liegend.

Es wurde schon damals von uns das entsprechende Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt wir bei 173—174° gefunden haben, dargestellt. Bouveault¹⁾, der diesen Aldehyd gleichfalls in Händen hatte, gibt für sein Semicarbazon den Schmp. 176° an, während nach Wallach²⁾ das Semicarbazon bedeutend niedriger schmilzt: 167—168°. Die Zusammensetzung unseres Präparats wurde durch eine Stickstoffbestimmung kontrolliert.

0.0961 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 739 mm).

$C_8H_{15}N_3O$. Ber. N 24.89. Gef. N 24.88.

Hexahydro-benzaldoxim.

Letzteres entstand bei der Einwirkung in der Kälte von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 7 g Wasser auf 3 g Hexahydrohydrobenzaldehyd + 40 g einer 25-prozentigen Ätzkalilösung. Beim nachfolgenden Durchleiten von Kohlensäuregas schwimmt das Oxim als Ölschicht oben auf. Nach einigen Tagen geseht das mit Äther ausgezogene Oxim zu einer krystallinischen Masse, die in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr löslich ist und aus leichtem Benzinvorlauf in langen glänzenden Nadeln mit dem Schmp. 90—91° ausfällt.

0.1471 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 760 mm).

$C_7H_{13}NO$. Ber. N 11.04. Gef. N 11.18.

Es wurde versucht, die andere mögliche Modifikation dieses Oxims darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Es wurde in die ätherische Lösung des Oxims

¹⁾ Bull. Soc. chim. **29**, 1049.

²⁾ Ann. d. Chem. **347**, 333.

Chlorwasserstoff geleitet; das Oximhydrochlorid schmolz nach Entfernung des Äthers bei 107—108° (unter Zersetzung). Bei der Bearbeitung des Salzes mit Soda wurde wieder das ursprüngliche Oxim erhalten; es schmolz, aus leichtem Benzin umkrystallisiert, bei 90—91°. Es liegt wahrscheinlich Hexa-

hydrobenz-*syn*-aldoxim oder die β -Modifikation vor: $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \begin{array}{c} \text{C.H} \\ \text{N.OH} \end{array}$.

Metahexahydrobenzaldehyd.

Bei langem (über 3 Jahre) Aufbewahren in einem zugeschmolzenen Gefäß wird eine allmähliche, langsame Umwandlung des Hexahydrobenzaldehyds in eine polymere, krystallinische Form beobachtet. Diese Umwandlung ist noch jetzt nicht beendet, da die Krystalle von der flüssigen Substanz durchdrungen sind. Wallach¹⁾ beobachtete vor kurzem unter dem Einflusse von Säuren eine rasche Umwandlung des Hexahydrobenzaldehyds in eine feste polymere Modifikation, die von ihm nicht näher untersucht worden ist. Dieses »Polymere« stellt zweifellos die »Metaform« des Hexahydrobenzaldehyds vor, wie man sich aus folgenden Daten überzeugen kann²⁾:

0.0838 g Subst.: 0.2304 g CO₂, 0.082 g H₂O.

C₇H₁₂O. Ber. C 75.00, H 10.71.

Gef. » 74.99, » 10.87.

0.0582 g, gelöst in 23.8 g Benzol, erniedrigen den Schmp. um 0.035°.

(C₇H₁₂O)₃. Ber. M 336. Gef. M 342.5.

Metahexahydrobenzaldehyd stellt höchst dünne, weiche Nadeln vor, welche, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 202° schmelzen.

Die Kondensation von Hexahydrobenzaldehyd mit Dimethylanilin.

Die Kondensation des Hexahydrobenzaldehyds (10 g) mit Dimethylanilin (25 g) in Gegenwart von Chlorzink (30—40 g) geht ziemlich leicht von statten; die Reaktion beginnt schon in der Kälte und ist nach 3—4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Dabei kann man das Auftreten eines wenig beständigen grünen Farbstoffes beobachten. Die zähe Reaktionsmasse wird aus dem Gefäße mit heißem Wasser ausgespült, das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf möglichst abgeblasen und das Wasser von dem Rückstande nach dem Erkalten abgegossen. Das Reaktionsprodukt wird dann in heißem Alkohol aufgelöst und die intensiv violette Lösung an einen kühlen Ort gebracht. Über Nacht fällt eine

¹⁾ Ann. d. Chem. **347**, 336.

²⁾ Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung ist von Hrn. Stud. D. Schwedoff ausgeführt worden.

Menge weißer Nadeln aus, die beim Aufbewahren an der Luft nach mehr als drei Jahren nur ganz schwach gelblich und stellenweise grünlich werden. Manchmal fielen die Nadeln auch sofort nach dem Erkalten des Alkohols aus. Sie schmelzen bei 148—149°.

$C_{23}H_{32}N_2$. Ber. C 82.08, H 9.59.

Gef. » 81.67, » 9.39.

Der Körper (Ausbeute über 40% der Theorie) stellt somit die Leukobase des vermutlichen Hexahydromalachitgrüns vor. Jedoch konnte der Farbstoff aus der Leukobase weder mittels Bleisuperoxydpaste noch durch andere Oxydationsmittel in irgend greifbarer Menge erhalten werden. Es entstehen nur Spuren eines bläulich-grauen Pulvers.

Dieses negative Resultat beweist allerdings nicht, daß auch durch fernere Arbeiten die Existenzmöglichkeit von deutlich ausgeprägten Farbstoffen in der hexahydroaromatischen Reihe nicht erwiesen werden könnte.

424. N. Zelinsky und B. Arzibacheff: Über Hexahydrophenyl-glykokoll.

[Laborat. für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Durch die Synthese des Hexahydrophenylglykokolls beabsichtigen wir zu zeigen, daß die, von Zelinsky und Stadnikoff¹⁾ zur Gewinnung der α -Aminosäuren unlängst vorgeschlagene Methode auch bei den am Stickstoff substituierten Aminosäuren Anwendung finden kann, wobei es nur gilt, statt Chlorammonium das Chlorhydrat der betreffenden Base unter im übrigen gleichen Bedingungen zu gebrauchen.

Hexahydrophenyl-glykokoll, $C_6H_{11}.NH.CH_2.COOH$.

13.5 g ($\frac{1}{10}$ -Mol.) salzsaures Cyclohexylamin wurden in einer kleinen Druckflasche in wenig Wasser gelöst, 7.5 g ($\frac{1}{10}$ -Mol.) einer 40-prozentigen Formaldehydlösung zugegeben und dies Gemisch mit dem gleichen Volum Äther übergossen. Dann wurde unter Abkühlung mit Schnee und Eis und starkem Umschütteln eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 6.5 g ($\frac{1}{10}$ -Mol.) Cyankalium tropfenweise hinzugefügt. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Druckflasche für 4 Stunden auf eine Schüttelmaschine gebracht. Danach wurde die etwas gelbliche Ätherschicht abgehoben, die untere Schicht noch

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1722 [1906].