

bei 1-tägigem Stehen ein Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen aus heißem Wasser goldgelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 208—209° (unt. Zers.) lieferte. Entsprechend der Bruttoformel  $C_{12}H_{14}O_6N_2$  erklärt sich die Reaktion nach der Gleichung:  $2C_7H_9O_4Br + 4NH_3 = C_{12}H_{14}O_6N_2 + C_2H_6O + H_2O + 2NH_4Br$ . Da die Substanz alkoholisches Eisenchlorid intensiv (braun) färbt, muß sie noch eine Oxymethylengruppe enthalten.

0.1448 g Sbst.: 0.2725 g  $CO_2$ , 0.0641 g  $H_2O$ . — 0.1480 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1480 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ . Ber. C 51.02, H 5.10, N 9.95. Gef. C 51.34, H 4.95, N 9.60, 9.90.

Fast unlöslich in absol. Alkohol löst sich die Verbindung mäßig in Äther, leicht in heißem Wasser, nicht in kalten Alkalien und Säuren.

$\alpha$ -Aminomethylen- $\gamma$ -brom-acetessigsäure-äthylester.

Die Darstellung entspricht der der Chlorverbindung.

0.1026 g Sbst.: 0.0811 g AgBr.

$C_7H_{10}O_3NBr$ . Ber. Br 33.86. Gef. Br 33.79.

Aus Alkohol bildet er Nadeln vom Schmp. 73°, die sich leicht in Äther lösen, weniger in Alkohol, kaum in Wasser. Reaktion mit Natriumhydrosulfid führte wie beim Chlorid zu einem Öl, die mit alkoholischem Kali zu schwarzbraunen Produkten, obwohl die zunächst erhaltene Lösung deutlich einen Fichtenspan rötete.

### 313. Walther Schrauth und Kurt Görig: Über hydrierte polycyclische Ringsysteme, II. Mitteilung: Über die Stereoisomerie des Bicyclohexans.

(Eingegangen am 27. Juni 1923.)

Vor etwa drei Jahrzehnten hat Sachse<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß mehrere vollkommen spannungsfreie Formen des Cyclohexans denkbar sind, bei denen die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht in einer Ebene liegen. Im wesentlichen unterscheidet er ein trigonales und ein rhombisches Modell, die beide seiner Ansicht nach als stabile Formen auftreten können und die sich nur unter der Einwirkung energisch umlagernder Agenzien ineinander umwandeln sollten. Die Folgerungen, die sich aus dieser Modifizierung der Baeyerschen Spannungstheorie ergeben müssen, haben in den beobachteten Tatsachen zunächst jedoch keinerlei Stütze gefunden, so daß man unter Ablehnung der Sachseschen Theorie im allgemeinen wieder zu der Annahme einer ebenen Anordnung der Ringatome im Cyclohexan zurückgekehrt ist.

Wie schon Mohr<sup>2)</sup> mitgeteilt hat, trifft man hiermit aber wohl nicht ganz das Richtige, zumal da die Verbrennungswärme des Cyclohexans den spannungslosen Zustand auch des 6-gliedrigen Kohlenstoffringes sehr wahrscheinlich macht. Mohr glaubt deshalb, daß sich alle bei den Cyclohexan-Derivaten über die Zahl der Isomeren bisher gemachten Beobachtungen vollkommen zwanglos und zufriedenstellend durch die Sachseschen Modelle erklären lassen, wenn man diesen das aus der Spannungstheorie und aus der Annahme freier oder nur schwach gehemmter Drehbarkeit abgeleitete Maß von Beweglichkeit zuschreibt.

<sup>1)</sup> B. 23, 1363 [1890]; Ph. Ch. 10, 203 [1892], 11, 185 [1893].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 97, 315 [1918].

Seine zunächst nur durch rein theoretische Erörterungen begründeten Anschauungen haben nun inzwischen durch die Arbeiten Meerweins<sup>3)</sup> über das Bicyclononan sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, und man darf in einer neueren Arbeit Hückels<sup>4)</sup> über die Stereoisomerie des Dekahydro-naphthalins sogar eine gewichtige Stütze für ihre Gültigkeit erblicken, obwohl auch diese Untersuchung noch an einem Ringsystem durchgeführt ist, in welchem mehrere Kohlenstoffatome mehreren Ringen gleichzeitig angehören. Als endgültig bewiesen werden die Vorstellungen Mohrs jedoch erst dann wohl gelten dürfen, wenn es geglückt ist, das Cyclohexan selbst oder Monosubstitutionsprodukte desselben in Form von wenigstens zwei Isomeren rein darzustellen.

In dieser Richtung scheint nun aber das Experiment nach den bisher vorliegenden Untersuchungen durch besondere, noch unerkannte Verhältnisse erschwert zu sein, da gerade die Monosubstitutionsprodukte des Cyclohexans anscheinend stets nur in einer einzigen Form beobachtet wurden. Jedenfalls ist in den zahlreichen Beschreibungen solcher Produkte nichts enthalten, was bewußt auf die Existenz mehrerer Isomeren hinweisen würde.

Um nun bei einer weiteren Prüfung der Frage diese Schwierigkeiten zu umgehen, erschien es uns ratsam, zunächst einmal zu prüfen, ob und welche Isomeren bei der Substitution eines Cyclohexan-Ringes durch einen zweiten in Erscheinung treten. Denn unter der Annahme, daß zwei verschiedene, vollkommen spannungsfreie Formen des Cyclohexans bestehen, würden zum wenigsten drei verschiedene Formen des Bicyclohexans zu erwarten sein, da die Umwandlung in nur eine einzige Form auch dann höchst unwahrscheinlich sein dürfte, wenn man den solcher Formänderung entgegenstehenden Widerstand, den Mohrschen Anschauungen folgend, als außerordentlich gering annehmen würde.

Bei Durchsicht der Literatur kann man nun in der Tat feststellen, daß die vielfachen Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Bicyclohexans nicht unwesentlich voneinander abweichen. So hat Wallach<sup>5)</sup> durch Erhitzen des *o*-Cyclohexyl-cyclohexanols vom Schmp. 30–31° mit Jodwasserstoff ein Bicyclohexan vom Sdp. 227° erhalten, während Kursanoff<sup>6)</sup> ein aus dem Cyclohexyljodid durch Behandlung mit Natrium entstandenes Bicyclohexan beschrieben hat, das ebenso wie ein Präparat von Borsche und Lange<sup>7)</sup> bei 234–236° siedete und das eine  $d_4^{20}$  von 0.8644 besaß. Auch Sabatier und Murat<sup>8)</sup> haben durch Dehydratation eines *o*-Cyclohexyl-cyclohexanols und nachfolgende Hydrierung des so gewonnenen Hexens (Sdp. 241°) ein Bicyclohexan vom Sdp. 234° erhalten, während Ipatiew<sup>9)</sup> durch direkte Hydrierung des Diphenyls einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 240–241°, Mascarelli und Vecchiotti<sup>10)</sup> nach der gleichen Methode einen solchen vom Sdp. 236–238° dargestellt haben.

Diese von verschiedenen Forschern herrührenden Beobachtungen und im besonderen die großen Differenzen zwischen den Angaben Wallachs und den Feststellungen der übrigen Autoren sind also durchaus geeignet, die tatsächliche Existenz verschiedener Formen des Bicyclohexans wahr-

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 104, 161 [1922].

<sup>4)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Mathemat.-physikal. Kl. 1923.

<sup>5)</sup> B. 40, 70 [1907]. <sup>6)</sup> H. 34, 221 (C. 1902, I 1278).

<sup>7)</sup> B. 38, 2769 [1905]. <sup>8)</sup> C. r. 154, 1390 (C. 1912, II 191).

<sup>9)</sup> B. 40, 1281 [1907]. <sup>10)</sup> R. A. L. [5] 19, II 410 (C. 1911, I 75).

scheinlich zu machen, und man gewinnt fast den Eindruck, daß das Entstehen derselben in gewissen Grenzen durch die Art des jeweils gewählten Ausgangsmaterials bzw. durch den Reaktionsmechanismus bedingt sein könnte.

Eine Untersuchung über die Stereoisomerie des Bicyclohexans wird zunächst deshalb solche Darstellungsmethoden bevorzugen müssen, die den Kohlenwasserstoff durch eine gleichartige Behandlung aus seinen ortsisomeren, nach Möglichkeit krystallinischen Derivaten erst entstehen lassen, da der krystallinische Charakter des Ausgangsmaterials auch eine einheitliche Molekularstruktur verbürgen dürfte. Hierbei wird es sich dann zugleich auch zeigen, ob die durch den Substituenten hervorgerufene *cis-trans*-Isomerie irgend einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübt.

Wenn man also z. B. das *o*- und das *p*-Cyclohexyl-phenol jeweils durch Hydrierung in die entsprechenden Cyclohexyl-cyclohexanole verwandelt, diese in die *cis*- und *trans*-Formen trennt, und die durch nunnmehrige Abspaltung von Wasser aus den einzelnen Isomeren erhältlichen Hexene nochmals einer vorsichtig geleiteten Hydrierung unterwirft, so muß es sich zeigen, ob das aus einem so dargestellten Cyclohexyl- $\Delta^1$ -cyclohexen gebildete Bicyclohexan andere Eigenschaften besitzt, als der aus einem  $\Delta^3$ -Hexen entstandene Kohlenwasserstoff.

Nach den vorliegenden Versuchen ergibt nun das aus den beiden krystallinischen Formen des *p*-Cyclohexyl-cyclohexanols übereinstimmend erhaltene, scharf siedende Cyclohexyl- $\Delta^1$ -cyclohexen (Sdp.<sub>755</sub> 236—237.5°) ein Bicyclohexan (Hydrierungstemperatur 140—180°), das sich, den Angaben Wallachs entsprechend, bei 227—228° ohne Rückstand verflüchtigen läßt. Das *o*-Cyclohexyl-phenol indessen läßt sich gegen alles Erwarten durch Hydrierung nicht in ein krystallinisches Cyclohexyl-cyclohexanol verwandeln, bleibt vielmehr auch nach dem Impfen mit den literaturbekannten krystallinischen Modifikationen dauernd ölarig und läßt durch nachfolgende Wasserabspaltung ein Hexen entstehen, das ähnlich wie das von Wallach bereits beschriebene 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen<sup>11)</sup> und andere ungesättigte hexacyclische Verbindungen einen konstanten Siedepunkt nicht mehr besitzt und, von vorläufig unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängig, bald bei 236—238°, bald bei 231—233° oder 234—236° übergeht und unter Umständen seine Siedegrenzen auch über das gesamte Temperaturintervall erstreckt. Durch Hydrierung dieser Produkte würde sich dennoch aber ein einheitlich siedendes Bicyclohexan ergeben können, wenn sich, den Anschauungen Wallachs entsprechend, diese Differenzen allein aus einer fluktuierenden Verschiebung der vorhandenen Äthylen-Bindung erklären würden. Aber auch das aus dem Gesamtdestillat oder einzelnen Fraktionen des Hexens erhaltene Hexan besitzt keinen konstanten Siedepunkt, indem unabhängig von den der Hydrierung unterworfenen Fraktionen einmal eng siedende Destillate, ein ander Mal Produkte mit weiten Siedegrenzen erhalten werden, deren Analyse aber in allen Fällen der Zusammensetzung eines Bicyclohexans entspricht. Anscheinend ist hier die Hydrierungstemperatur für den jeweiligen Charakter des Endproduktes von Bedeutung, da bei Temperaturen unter 200° in der Regel die tiefer siedenden, über 200° die höher siedenden Produkte gebildet werden. Insgesamt ließen sich aber

<sup>11)</sup> A. 324, 117, 329, 369, 359, 297; B. 35, 2823 [1902].

den oben ausgesprochenen Erwartungen entsprechend drei verschiedene Formen des Kohlenwasserstoffes scharf unterscheiden, die bei 750 mm Druck bei 219.5—221.5°, 227—228° und 235—237° siedend und deren physikalische Konstanten — mit Rücksicht auf die schnelle Veränderlichkeit nicht ohne Vorbehalt — zugleich mit den Analyseergebnissen in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Sdp. <sub>750</sub>	$d_4^{20}$	C %	H %	$n_D^{20}$
219.5—221.5	0.8809	86.50	13.37	1.47758
227—228	0.8797	86.51	13.41	1.47736
235—237	0.8818	86.48	13.41	1.47795

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub> (166.17). Ber. C 86.66, H 13.24.

Die Tatsache, daß die Bildung der drei Isomeren, die noch vagen Beobachtungen entsprechend vielleicht nicht einmal die einzig existierenden sind, nicht allein also durch den Reaktionsmechanismus, sondern anscheinend auch durch die jeweiligen Arbeitsbedingungen bestimmt wird, läßt nun die Vermutung zu, daß dieselben von verschiedener Stabilität in gewissen Grenzen zu einer gegenseitigen Umwandlung befähigt sind.

Das bei 235—237° (750 mm) siedende Bicyclohexan läßt sich allerdings weder im Licht noch durch energisch umlagernde Agenzien in eine der beiden anderen Formen umwandeln und ist deshalb wohl als eine stabile Form des Kohlenwasserstoffes anzusehen, aber die beiden anderen Isomeren gehen sowohl beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid als auch spontan nach mehrwöchiger Belichtung zum mindesten in ein Gemisch der drei isomeren Formen über, dessen Hauptanteil alsdann aber ebenfalls wieder bei 235—237° siedet.

Allem Anschein nach besitzt nun das für diese Versuche benutzte *o*-Cyclohexyl-cyclohexanol (Sdp.<sub>750</sub> 273—274.5°) bereits eine andere räumliche Anordnung seines Kohlenstoffgerüsts, als das bisher in der Literatur beschriebene Produkt, das durch Hydrierung aus dem Cyclohexyl-cyclohexanon in krystallinischer Form (Schmp. 42°, Sdp.<sub>750</sub> 274—275°) gewonnen wird, und das als Nebenprodukt auch bei der technischen Hydrierung des Phenols entsteht<sup>12)</sup>.

Infolgedessen wurde auch dieses nochmals dem oben beschriebenen Reaktionsgang unterworfen, wobei nunmehr das Bicyclohexan vom Sdp. 235—237° über ein zunächst bei 231.5—232.5° scharf siedendes Hexen in reiner Form erhalten wurde. Hierbei ist es jedoch beachtenswert, daß sich nunmehr auch dieses letztgenannte Hexen als eine labile Form erwies, die sich nach 6-wöchiger Aufbewahrung in den von Wallach bereits beschriebenen Kohlenwasserstoff (Sdp. 237°,  $d_4^{20}$  0.9010,  $n_D$  1.4910,  $M = 52.72$ ) umgelagert hatte.

Man wird kaum erwarten dürfen, daß es schon in Kürze gelingt, die räumliche Struktur der gefundenen drei isomeren Kohlenwasserstoffe endgültig aufzuklären. Aus ihrem Vorhandensein ergibt es sich aber auch ohnedies, daß die oben besprochenen Anschauungen von Sachse und Mohr auch hier in jeder Beziehung mit den beobachteten Tatsachen in Einklang stehen, und daß man die bisherigen Vorstellungen über die ebene Anordnung der Ringatome im Cyclohexan-Ring endgültig aufgeben müssen. Damit aber wird es verständlich, daß der gegenseitigen

<sup>12)</sup> Schrauth, Wege und Danner, B. 56, 260 [1923].

Verkettung einzelner Cyclohexan-Ringe zu hydrierten polycyclischen Ringsystemen<sup>13)</sup> vielfach nicht unerhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen, und daß auch die Trennung und Identifizierung von Gemischen solcher Verbindungen, wie sie z. B. in Form der Diterpene natürlich vorkommen, oder durch Extraktion aus der Kohle<sup>14)</sup> und durch Behandlung von Lignin, Cellulose, Zuckerarten u. dergl. mit Phosphor und Jodwasserstoff<sup>15)</sup> erhalten werden, mit den üblichen Mitteln nicht immer durchführbar ist. Nur dort, wo solche Verbindungen in krystallisierter und demnach auch stabiler Form auftreten, bleibt wie bei den Gallensäuren, dem Cholesterin, den Harzsäuren, oder den Alkaloiden der Morphin-Reihe die Möglichkeit einer Reindarstellung gegeben, während der flüssige Aggregatzustand die Gewinnung von Produkten einheitlicher Strukturform und unbegrenzter Beständigkeit anscheinend hier nicht mehr gewährleistet.

Den HHrn. Dr. Wege und Dr. Müller sind wir für die Nachkontrolle der beschriebenen Versuche zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### *p*-Cyclohexyl-phenol.

300 g Cyclohexanol und 300 g frisch destilliertes Phenol wurden auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt und unter lebhaftem Rühren allmählich mit 100 g Phosphorpentoxyd versetzt. Alsdann wurde langsam erwärmt, bis sich bei  $110^{\circ}$  eine heftige Reaktion durch Aufschäumen bemerkbar machte. Nach Beendigung derselben wurde das dunkelbraune, dickflüssige Reaktionsprodukt 4—5-mal mit heißem, schwach soda-haltigem Wasser gewaschen und alsdann einer Vakuum-Destillation unterworfen. Bei dieser wurde ein konstant siedendes, gelblich weißes Destillat gewonnen, das in der Kälte zum Teil krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute betrug  $410\text{ g} = 75\%$  d. Th. Das Produkt wurde mit Hexahydro-toluol versetzt, wobei der ölige Teil desselben in Lösung ging, während die Krystalle ungelöst zurückblieben. Diese wurden scharf abgesaugt, nochmals mit Hexahydro-toluol nachgewaschen und durch Schmp. ( $130^{\circ}$ ) und Analyse als *p*-Cyclohexyl-phenol identifiziert<sup>16)</sup>. Das in feinen Nadeln krystallisierende Produkt siedet bei einem Druck von 15 mm scharf bei  $165^{\circ}$  und ist in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Benzin, Tetralin, Hexahydro-toluol und Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte schwer, in der Wärme aber ebenfalls leicht löslich.

0.1618 g Sbst.: 0.4840 g  $\text{CO}_2$ , 0.1361 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$  (176.04). Ber. C 81.82, H 9.09. Gef. C 81.58, H 9.33.

#### *o*-Cyclohexyl-phenol.

Aus der Mutterlauge wurde das Hexahydro-toluol abdestilliert und das zurückbleibende Öl nochmals im Vakuum destilliert. Das Destillat, dessen Sdp.<sub>17</sub> bei  $147^{\circ}$  ermittelt wurde, erstarrte in der Kälte langsam zu nadel-förmigen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Hexahydro-toluol den Schmp.  $57^{\circ}$  besaßen. Das Produkt wurde durch Überführen in das bekannte *o*-Cyclohexyl-cyclohexanon als *o*-Cyclohexyl-phenol erkannt.

0.1546 g Sbst.: 0.4619 g  $\text{CO}_2$ , 0.1264 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$  (176.04). Ber. C 81.82, H 9.09. Gef. C 81.48, H 9.15.

<sup>13)</sup> vergl. Schrauth, Z. Ang. 35, 617 [1922].

<sup>14)</sup> Pictet, A. ch. [9] 10, 249 [1918]; Hofmann und Damm, Brennstoff-Chemie 3, 73, 81 [1922], 4, 65 [1923].

<sup>15)</sup> Willstätter und Kalb, B. 55, 2637 [1922].

<sup>16)</sup> vergl. Kursanow, A. 318, 309 [1901].

*p*-Cyclohexyl-cyclohexanol (*cis*-Form).

150 g *p*-Cyclohexyl-phenol wurden in 150 g Dekahydro-naphthalin gelöst und bei 180—220° in Gegenwart eines Nickel-Katalysators mit Wasserstoff behandelt. Nach Beendigung der Hydrierung wurde das Reaktionsprodukt vom Lösungsmittel getrennt und im Vakuum destilliert. Das farblose Destillat erstarrte sofort zu einem Krystallbrei farb- und geruchloser Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin vom Sdp. 120—150° den Schmp. 105° und den Sdp.<sub>20</sub> 159° besaßen und in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Hexahydro-toluol, Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte schwer, in der Wärme ebenfalls leicht löslich waren. Die Ausbeute betrug ca. 90 g = 60 % d. Th.

0.1506 g Sbst.: 0.4363 g CO<sub>2</sub>, 0.1616 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O (182.17). Ber. C 79.12, H 12.09. Gef. C 79.01, H 11.92.

*p*-Cyclohexyl-cyclohexanol (*trans*-Form).

Die von den Krystallen abgetrennte Mutterlauge wurde nach Abdunsten des Benzins nochmals im Vakuum destilliert, wobei ein in der Kälte zu drusenartigen Krystallen erstarrendes Produkt erhalten wurde, das, aus Benzin vom Sdp. 90—120° umkrystallisiert, den Schmp. 83—84° und den Sdp.<sub>20</sub> 157—158° besaß. Die Ausbeute betrug ca. 45 g = 30 % d. Th.

0.1292 g Sbst.: 0.3741 g CO<sub>2</sub>, 0.1408 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O (182.17). Ber. C 79.12, H 12.09. Gef. C 78.97, H 12.10.

Durch Oxydation mit Chromsäure konnten beide Formen mit nahezu quantitativer Ausbeute in das *p*-Cyclohexyl-cyclohexanon verwandelt werden, das, aus Benzin umkrystallisiert, farblose Rhomben vom Schmp. 28—29° bildet und unter gewöhnlichem Druck bei 281—283° siedet.

0.1472 g Sbst.: 0.4309 g CO<sub>2</sub>, 0.1428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180.16). Ber. C 79.93, H 11.11. Gef. C 79.83, H 10.85.

Das Semicarbazon bildet, aus Äthylalkohol umkrystallisiert, seidenglänzende, geruchlose Blättchen, die zwischen 204 und 205° schmelzen.

*o*-Cyclohexyl-cyclohexanol.

Bei der Hydrierung des *o*-Cyclohexyl-phenols wurde ein Cyclohexyl-cyclohexanol erhalten, das im Widerspruch mit den bisherigen Literaturangaben den Sdp.<sub>750</sub> 273—274.5° besaß. Es bildet eine wasserhelle, stark viscose Flüssigkeit von limonen-artigem Geruch, die weder nach monatelangem Stehen in der Kälte noch beim Impfen mit krystallinischen Modifikationen erstarrte. Die Dichte  $d_4^{20}$  wurde zu 0.9835 ermittelt. Das Öl löst sich leicht in Äther, Alkohol, Hexahydro-toluol, Tetralin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und ist gegen Kaliumpermanganat in der Kälte vollkommen beständig.

0.1523 g Sbst.: 0.4433 g CO<sub>2</sub>, 0.1682 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O (182.17). Ber. C 79.12, H 12.09. Gef. C 79.38, H 12.28.

Durch Oxydation ließ sich das Produkt in das von Wallach<sup>17)</sup> bereits beschriebene *o*-Cyclohexyl-cyclohexanon vom Sdp.<sub>12</sub> 136—138° überführen, dessen Semicarbazon nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol den Schmp. 203° zeigte.

Die Umwandlung der vorbesprochenen Cyclohexyl-cyclohexanole in die entsprechenden Cyclohexene wurde in der Weise ausgeführt, daß 200 g Cyclohexyl-cyclohexanol mit 80 g frisch geschmolzenem Chlorzink etwa

<sup>17)</sup> A. 381, 102.

2 Stdn. auf 180—190° erhitzt wurden. Nach Abspaltung der berechneten Menge Wasser wurde das entstandene dünnflüssige Cyclohexen in ätherischer Lösung vom Chlorzink durch Auswaschen getrennt, durch Destillation gereinigt und durch Analyse auf Reinheit kontrolliert. Die Überführung der so erhaltenen Cyclohexyl-cyclohexene in das Bicyclohexan geschah mit Hilfe eines Nickel-Katalysators in der wiederholt beschriebenen Weise<sup>18)</sup>.

### 314. Hans Einbeck und Ludwig Jablonski: Über die Entstehung von 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcylsäure bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Auszüge von Quebrachoholz und Mimosarinde.

[Aus d. Laborat. von Dr. L. Jablonski, Berlin.]

(Eingegangen am 22 Juni 1923.)

Es ist uns gelungen, bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von Quebrachoholz und Mimosarinde mit konz. Salpetersäure, aus dem wir nach unseren vorhergehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> Styphninsäure gewinnen konnten, eine als Abbauprodukt eines Naturerzeugnisses bisher unbekannte Säure zu isolieren; die sehr schöne krystallisierende Substanz wurde als 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcylsäure identifiziert.

Obleich die Höchstaussbeute nur 1—2% des angewendeten Gerbstoff-Auszuges betrug, erscheint uns dieser Befund doch von wesentlicher Bedeutung zu sein. Da v. Hemmelmayr, der die von uns aufgefundene Säure vor längerer Zeit aus  $\beta$ -Resorcylsäure durch Nitrierung dargestellt hat<sup>2)</sup>, fand, daß Erhitzen mit Salpetersäure die 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcylsäure quantitativ in Styphninsäure überführt, glauben wir, annehmen zu dürfen, daß die 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcylsäure das primäre, die Styphninsäure dagegen das sekundäre Produkt der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf die Auszüge von Quebrachoholz und Mimosarinde darstellt.

Versucht man von dieser Überlegung aus Einblick in die Konfiguration der vorliegenden Gerbstoffe zu gewinnen, so dürfte die Annahme berechtigt sein, daß der Resorcin-Kern als *meta*-Dioxy-benzyl-Rest an dem Gesamtmolekül haftet. Diese Anschauung wird noch wahrscheinlicher, wenn man berücksichtigt, daß flavonol-artige Ringsysteme mit Resorcin-Resten, wie das Fisetin (I) und das Morin (II), also Verbindungen, die der von Freudenberg aufgestellten Catechin-Hypothese des Quebracho-Gerbstoffes<sup>3)</sup> entsprechen würden, bei der Phthalsäure-anhydrid-Schmelze die von uns für die Gerbextrakte von Quebrachoholz und Mimosarinde aufgefundene Fluorescein-Reaktion nicht geben. Wir glauben daher, als Arbeitshypothese für den Quebracho-Gerbstoff eine chalkon-artige Kombination nachstehender Formulierung (III) aufstellen zu dürfen. Besonderes Interesse verdient dabei das den Resorcin- mit dem Brenzcatechin-Rest verbindende Mittelstück, über das allerdings einstweilen von unserer Seite nichts Wesentliches ausgesagt werden kann.

<sup>18)</sup> vergl. B. 56, 261 [1923].

<sup>1)</sup> Ledertechn. Rundschau 13, 41 [1921]; B. 54, 1084 [1921].

<sup>2)</sup> M. 26, 185 [1905].

<sup>3)</sup> Abderhalden, Biochem. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 10, S. 519, 536 [1921].