

Es wurden erhalten bei Anwendung von

0.1592 g	NiCl ₂	28.6 ccm	H ₂	bei 19°	und 764 mm,	entspr. 3.24 % H.
0.1997 g	»	32.1 ccm	»	» 19°	» 771 » , »	2.94 % ».
0.1900 g	»	28.6 ccm	»	» 18°	» 754 » , »	2.70 % ».
0.2093 g	»	33.8 ccm	»	» 20.0°	» 757 » , »	2.89 % ».

im Mittel 2.94 % H.

Berechnet für NiH₂ 3.32 % H.

Die Untersuchung des Nickelhydrids wird fortgesetzt und soll auch auf andere Metalle ausgedehnt werden.

379. A. Skita: Zur Stereochemie der trisubstituierten Cyclohexane.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Freiburg i. B. und Kiel.]

(Eingegangen am 26. Juli 1923.)

Es hat sich bisher gezeigt, daß bei der katalytischen Hydrierung der Xylole in saurer Lösung ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexanen entsteht, in welchem die *cis*-Modifikation überwiegt, während bei der Reduktion in neutralen Medien, z. B. nach der Sabatier-Senderenschen Reduktion mit Nickel als Katalysator, Gemische der beiden stereoisomeren Kohlenwasserstoffe mit vorherrschender *trans*-Form gebildet werden¹⁾, aus welchen Gemischen die reinen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation isoliert werden können. Die katalytische Hydrierung der Toluidine in saurer Lösung führte ebenfalls zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren Hexahydro-toluidine mit vorherrschender *cis*-Konfiguration, aus welchem die beiden sterisch einheitlichen Basen durch fraktionierte Krystallisation ihrer Benzoate getrennt werden konnten²⁾. Im Gegensatz dazu lieferten die Kresole, die Methyl-cyclohexanone und ihre Oxime, sowie auch die Toluylsäuren und ihre Amide³⁾ bei der katalytischen Hydrierung in saurer Lösung nur die *cis*-Modifikationen der entsprechenden Methyl-cyclohexanole, Methyl-cyclohexylamine, Methyl-cyclohexan-carbonsäuren und deren Amide, während bei der Reduktion in neutralen und alkalischen Medien ausschließlich die *trans*-Formen dieser Verbindungen festgestellt wurden.

Während man durch die genannten Arbeiten über das Entstehen der theoretisch möglichen Formen der bisubstituierten Cyclohexane schon eine gewisse Erfahrung besitzt, wissen wir über die Bildung der theoretisch möglichen Konfigurationen bei dreifach substituierten Cyclohexanen noch wenig. Eine Analogie zu den bisubstituierten Cyclohexanen konnte insofern festgestellt werden, als bei der katalytischen Platin-Reduktion des *as.-m*-Xylidins in saurer Lösung wesentlich zwei stereoisomere 2.4-Dimethyl-cyclohexylamine gebildet wurden, während aus dem *as.-m*-Xylenol, dem entsprechenden 2.4-Dimethyl-cyclohexanon und dessen Oxim in saurer Lösung nur eine Modifikation der 2.4-Dimethyl-cyclohexanole, bzw. der 2.4-Dimethyl-cyclohexylamine entstanden war und sich bei der alkalischen Reduktion

¹⁾ A. Skita und A. Schneek, B. 55, 147 [1922]; vergl. auch Inaug.-Dissertat. K. J. Schwing, Freiburg i. B. 1922: Stereoisomere Kohlenwasserstoffe der Hexamethylen-Reihe.

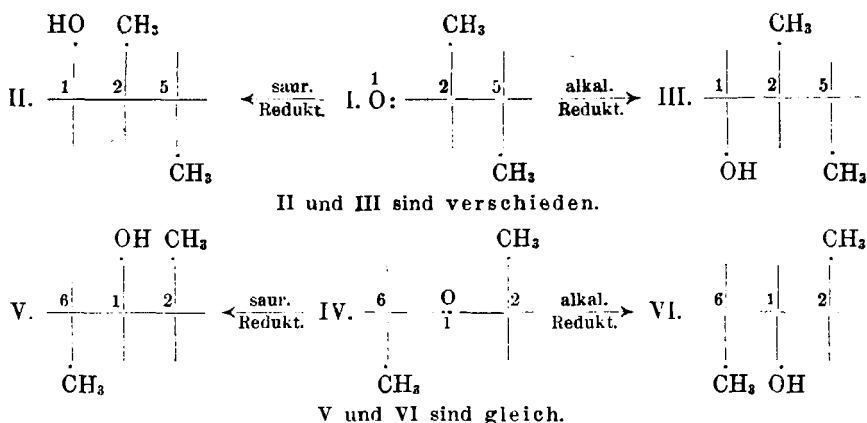
²⁾ B. 56, 1011 [1923].

³⁾ A. 431, 1 [1923].

bzw. in neutralem Medium ebenfalls nur eine Modifikation dieser Stoffe bildete, welche der ersten gegenüber den Charakter einer *trans*-Verbindung zeigte.

Zur vollständigen Konfigurationsermittlung dieser Verbindungen war die Beobachtung von Bedeutung, daß bei der Hydrierung des *as.-m*-Xylenols die beiden Methylgruppen in *trans*-Stellung zueinander treten, was daran zu erkennen war, daß bei längerer oder kürzerer Hydrierung mehr oder weniger *trans*-1.3-Dimethyl-cyclohexan gebildet wurde.

Es schien nun wichtig, dieses bisher einzige Beispiel durch weitere zu vermehren und — insbesondere bei der Labilität mancher *cis*-Formen⁴⁾ — eine neue Beweisführung darüber zu erbringen, daß auch in andern Fällen bei der katalytischen Hydrierung von Xylenolen die beiden Methylgruppen im hydrocyclischen System in *trans*-Stellung zueinander treten, selbst dann, wenn die Hydrierung in saurer Lösung durchgeführt wird. Eine derartige Beweisführung konnte sich auf die folgende Überlegung gründen. Treten bei der Xylenol-Hydrierung die beiden CH_3 -Gruppen in *trans*-Stellung, so müssen sich die verschiedenen Xylenole hierbei verschieden verhalten. Während beispielsweise das dem *as.-m*-Xylenol entsprechende 2.5-Dimethyl-cyclohexanon (I) voraussichtlich so, wie wir es beim *as.-m*-Xylenol gesehen haben, bei Reduktion in saurer und alkalischer Lösung zwei sterisch verschiedene Dimethyl-cyclohexanole (II und III), erwarten läßt, konnte aus dem vom *vic.-m*-Xylenol abgeleiteten 2.6-Dimethyl-cyclohexanon (IV) sowohl in saurer, wie in alkalischer Reduktion nur ein 2.6-Dimethyl-cyclohexanol (V und VI) erwartet werden.

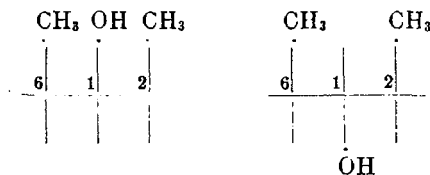


In gleicher Weise mußten im ersten Fall aus dem Oxim des 2.5-Dimethyl-cyclohexanons je nach den Reduktionsbedingungen zwei sterisch verschiedene 2.5-Dimethyl-cyclohexylamine entstehen, während im zweiten Fall bei der Reduktion des Oxims aus 2.6-Dimethyl-cyclohexanon in allen Fällen nur ein 2.6-Dimethyl-cyclohexylamin gebildet werden konnte.

⁴⁾ A. Skita, A. 427, 258 [1922].

⁵⁾ W. Goodwin und W. H. Perkin jun., Soc. 67, 123 [1894].

Es lag also die Möglichkeit vor, durch die vergleichende Untersuchung der Hydrierungsprodukte des *as-p*- und des *vic-m*-Xylenols den Nachweis zu erbringen, ob die beiden Methylgruppen zueinander in *cis*- oder *trans*-Stellung sich befinden, da im ersteren Falle bei der Reduktion des 2.6-Dimethyl-cyclohexanons bzw. seines Oxims je nach den gewählten Reduktionsbedingungen, wie bei den übrigen Dimethyl-cyclohexanonen zwei verschiedene 2.6-Dimethyl-cyclohexanole bzw. 2.6-Dimethyl-cyclohexylamine zu erwarten gewesen wären:



Diese Voraussetzungen wurden durch die nachfolgend beschriebenen Versuche bestätigt. Aus dem *as-p*-Xylenol, hergestellt durch Behandlung des über seine Benzyliden-Verbindung gereinigten *as-p*-Xylidins mit salpetriger Säure, wurde durch Hydrierung mit kolloidem Platin als Katalysator, die bei ca. 50° ausgeführt wurde, in saurer Lösung das 2^c.5^t-Dimethyl-cyclohexanol (II) erhalten, bei welcher Reaktion noch als Nebenprodukt 1^c.3^t-Dimethyl-cyclohexan entstanden war. Aus dem Alkohol wurde durch Oxydation mit dem Beckmannschen Chromsäure-Gemisch in guter Ausbeute das 2^c.5^t-Dimethyl-cyclohexanon (I), ein Keton von menthon-artigem Geruche erhalten. Aus diesem Keton entstand in saurer Lösung — mit Na-Amalgam und Eisessig, wie auch mit kolloidem Platin in Gegenwart von Säuren — der früher erwähnte Alkohol, während es in alkalischer Lösung z. B. mit Natrium und Alkohol in einen stereoisomeren Alkohol, das 2^t.5^c-Dimethyl-cyclohexanol (III), überging. Diese beiden Alkohole sind sowohl durch ihre physikalischen Konstanten, wie auch durch die Schmelzpunkte ihrer Phenyl-urethane scharf voneinander unterschieden. Und zwar sprechen diese Daten deutlich dafür, daß der ersten Modifikation im Verhältnis zur zweiten die *cis*-Konfiguration zukommt.

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_D$	Phenyl-urethan Schmp.
1 ^c -Oxy-2 ^c .5 ^t -dimethyl-cyclohexan	180°	0.9066	1.45377	-0.21	113°
1 ^c -Oxy-2 ^t .5 ^c -dimethyl-cyclohexan	117°	0.9032	1.45297	-0.12	117°

Das Oxim des 2^c.5^t-Dimethyl-cyclohexanons vom Schmp. 111° wurde in gleicher Weise in saurer Lösung in ein 2.5-Dimethyl-cyclohexylamin übergeführt, das im Vergleich zu dem in alkalischer Reduktion erhaltenen den Charakter der *cis*-Form scharf ausgeprägt zeigte, eine Erscheinung, die sich wieder durch Bestimmung der physikalischen Konstanten der beiden Basen sowie an den Schmelzpunkten ihrer zahlreichen Derivate ermitteln ließ:

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_D$	Hydrochlorid Schmp.	Pikrat Schmp.	Benzoat Schmp.	Thioharnstoff Schmp.
1 ^c -Amino-2 ^c .5 ^t -dimethyl-cyclohexan	166°	0.8502	1.45247	+ 0.02	207°	175°	120°	165°
1 ^c -Amino-2 ^t .5 ^c -dimethyl-cyclohexan	164°	0.8420	1.44976	+ 0.20	245°	198°	177°	222°

Die direkte Hydrierung des *as.-p*-Xylidins durch die Platin-Katalyse in saurer Lösung lieferte außer den beiden beschriebenen Aminen, von denen das erste zu etwa 45 und letzteres zu etwa 40% d. Th. entstanden war, noch eine dritte isomere Base, welche durch die fraktionierte Krystallisation der Benzoate von den beiden Stereoisomeren abgetrennt werden konnte. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen Amins ist, wie aus der Herstellungsweise hervorgeht, nur gering, so daß die neue Base nur zu etwa 0.4% d. Th. aus dem *as.-p*-Xylidin erhalten werden konnte. Es gelang noch festzustellen, daß sich diese Base durch einen höheren Siedepunkt und eine größere Dichte von den beiden übrigen Amino-dimethyl-cyclohexanen unterscheidet, womit wahrscheinlich wird, daß es sich hier um die extremste *cis*-Form, das 1^c-Amino-2^c.5^c-dimethyl-cyclohexan handelt.

Das *vic.-m*-Xylenol, welches aus dem *vic.-m*-Xylidin (das über sein schwer lösliches salzsaures Salz gereinigt wurde) mit salpetriger Säure hergestellt wurde, ergab analoger Weise bei der Katalyse mit kolloidem Platin in saurer Lösung das 2^c.6^t-Dimethyl-cyclohexanol (V), neben welchem Alkohol je nach der Dauer der Hydrierung mehr oder weniger 1^c.3^t-Dimethyl-cyclohexan entstanden war. Das durch die Chromsäure-Oxydation dieses Alkohols leicht erhältliche 2.6-Dimethyl-cyclohexanon (IV) lieferte sowohl bei der sauren Reduktion, mit kolloidem Platin, wie auch bei der alkalischen Reduktion mit Natrium und Alkohol dasselbe 2^c.6^t-Dimethyl-cyclohexanol (V bzw. VI), das auch schon bei der sauren Platin-Katalyse direkt aus dem *as.-m*-Xylenol erhalten worden war. Das auf diesen verschiedenen Wegen hergestellte 1^c-Oxy-2^c.6^t-dimethyl-cyclohexan gab ein Phenyl-urethan vom Schmp. 158° und zeigte den Sdp. 172°, $d_4^{20} = 0.91618$, $n_D^{20} = 1.46124$ und $E\sum_D = -0.175$.

Das Oxim des 2^c.6^t-Dimethyl-cyclohexanons vom Schmp. 86° lieferte sowohl in der sauren, wie auch in der alkalischen Reduktion dasselbe 2^c.6^t-Dimethyl-cyclohexylamin. Die nach dem verschiedenen Reduktionsmethoden hergestellten Basen zeigten denselben Sdp. 167° und ließen sich auch durch die übrigen physikalischen Konstanten: $d_4^{20} = 0.8564$, $n_D^{20} = 1.4549$ und $E\sum_D = -0.26$, wie auch durch die Schmelzpunkte, der im experimentellen Teil näher beschriebenen Derivate identifizieren.

Nachdem auf diese Weise auf chemischem Wege ein neuer Beweis der *trans*-Stellung der beiden Methylgruppen bei den behandelten trisubstituierten Cyclohexanen erbracht worden ist, interessierte noch die Frage, ob bei der direkten Hydrierung des *vic.-m*-Xylidins sich wie in ähnlichen Fällen noch ein Nebenprodukt, wenn auch in kleiner Ausbeute, in Form eines stereoisomeren Amins von höherem Siedepunkt und größerer Dichte vorfinden würde. Bei der Hydrierung des *vic.-m*-Xylidins mit kolloidem Platin bei 60° wurde ein Basen-Gemisch erhalten, welches nach Schotten-Baumann benzoyleiert wurde. Die fraktionierte Krystallisation der Benzoate zeigte, daß in der Hauptsache das bereits beschriebene 1^c-Amino-2^c.6^t-dimethyl-cyclohexan entstanden war. Als Nebenprodukt konnte jedoch noch ein isomeres Benzoat erhalten werden, das, bis zur Schmelzpunktkonstanz krystallisiert, in Nadeln vom Schmp. 121° erhalten wurde. Die freie Base zeigte höheren Siedepunkt und

Dichte als die stereoisomere Modifikation und ließ sich in ein schön krystallisierendes salzsaures Salz vom Zers.-Pkt. 262° überführen. Der Sdp. der freien Base liegt bei 168.5° , ihre Dichte d_4^{20} wurde zu 0.8625 bestimmt.

Somit ist auch in diesem Falle wahrscheinlich gemacht, daß hier die extremste *cis*-Form, also das 1^c-Amino-2^{c,6c}-dimethyl-cyclohexan vorliegt. Wie in den andern Fällen ist dieses Amin nur in unzureichender Menge für eine eingehende Untersuchung erhalten worden, es müssen deshalb für die Herstellung der Dimethyl-cyclohexanole, bzw. Dimethyl-cyclohexylamine, bei welchen sich die beiden Methylgruppen in *cis*-Stellung befinden, andere Herstellungsmethoden aufgefunden werden, über welche nach Abschluß der im Gange befindlichen Untersuchung berichtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit den HHrn. L. Winterhalder⁶⁾ und W. Schneider⁷⁾).

1. 2,5-Dimethyl-cyclohexanole

und 2,5-Dimethyl-cyclohexylamine.

1. 1^c-Oxy-2^{c,5}-dimethyl-cyclohexan aus *as*.-*p*-Xylenol.

Das durch die leichte Verseifbarkeit des Sulfates charakteristische *as*.-*p*-Xylidin wird aus dem käuflichen Rohmaterial über seine Benzyliden-Verbindung vom Schmp. 103° gereinigt und siedet dann bei 213.5° . Der Schmp. der Base liegt bei 15° , der seiner Benzoyl-Verbindung bei 140° . Beim Verkochen der Aminogruppe mit salpetriger Säure wird reines *as*.-*p*-Xylenol in luftbeständigen Nadeln vom Schmp. 74.9° erhalten⁸⁾. 50 g *as*.-*p*-Xylenol wurden in 100 ccm Eisessig und 10 ccm Salzsäure (konz.) aufgelöst, sodann wurden 100 ccm kolloide Platinlösung (enthaltend 0.25 % Platin) 20 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 2 g Platin) und 100 ccm 10-proz. Lösung von Gummi arabicum der Xylenol-Lösung zugefügt und bei 3 Atm. Überdruck im Wasserstoff-Strom bei Zimmertemperatur geschüttelt. In 3 Stdn. waren statt der berechneten Menge (27.5 l) 27.8 l aufgenommen worden. Das Reaktionsprodukt wurde aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf entfernt, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen destilliert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten, von denen die erste unter 14 mm bei 27° , die zweite bei 74° siedete. Die erste Fraktion zeigte bei gewöhnlichem Druck den Sdp. 119.5° und erwies sich durch Analyse, sowie auch durch die übrigen physikalischen Konstanten⁹⁾ als 1^c.4^c-Dimethyl-cyclohexan.

Der höher siedende Anteil, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, pfefferminz-artigem Geruch siedet unter gewöhnlichem Druck bei 180° und erwies sich durch Analyse und chemische Eigenschaften als 1^c-Oxy-2^{c,5}-dimethyl-cyclohexan.

Alkohol: 0.1572 g Sbst.: 0.4327 g CO₂, 0.1742 g H₂O.

C₈H₁₆O (128). Ber. C 75.0, H 12.5. Gef. C 75.1, H 12.4.

Phenyl-urethan: Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 113° .

0.1163 g Sbst.: 5.8 ccm N (18.5° , 758 mm).

C₁₅H₂₁O₂N (247). Ber. N 5.6. Gef. N 5.6.

⁶⁾ Inaug.-Dissertat., Kiel 1922: Zur Stereochemie der Cyclohexylamine.

⁷⁾ Inaug.-Dissertat., Kiel 1922: Die *cis-trans*-Isomerie in der Hexamethylen-Reihe.

⁸⁾ A. 255, 169 (Frdl. 3, 21).

⁹⁾ A. Skita und A. Schneck, B. 55, 114 [1922].

2. 2^c.5^t-Dimethyl-cyclohexanon.

100 g 1^c-Oxy-2^c.5^t-dimethyl-cyclohexan wurden mit 500 ccm Beckmannscher Chromsäure-Lösung¹⁰⁾ bei 60° 2 Stdn. oxydiert, worauf das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit abgeblasen, vom Destillat abgehoben und über seine Bisulfit-Verbindung gereinigt wird. Letztere ist durch Kochen mit Soda-Lösung leicht zu spalten und liefert in Ausbeute von 89% d. Th. das Keton vom Schmp. 178° (korr.).

Keton vom Sdp. 178° (korr.).

0.2045 g Subst.: 0.5704 g CO₂, 0.2065 g H₂O.

C₈H₁₄O (126). Ber. C 76.2, H 11.1. Gef. C 76.1, H 11.3.

Oxim: Nadeln aus Weingeist, Schmp. 111°.

0.1552 g Subst.: 0.3880 g CO₂, 0.1484 g H₂O.

C₈H₁₆ON (141). Ber. C 68.1, H 10.62. Gef. C 68.2, H 10.70.

Semicarbazon: Blättchen aus Weingeist, Schmp. 173°.

0.2053 g Subst.: 41 ccm N (19°, 758 mm).

C₉H₁₇ON₃ (183). Ber. N 22.95. Gef. N 22.90.

3. 1^c-Oxy-2^t.5^c-dimethyl-cyclohexan.

(Alkalische Keton-Reduktion.)

Während die Reduktion des Ketons in saurer Lösung z. B. mit kolloidem Platin schon in 20 Min. das vorher beschriebene 1^c-Oxy-2^c.5^t-dimethyl-cyclohexan vom Sdp. 180° liefert (Phenyl-urethan Schmp. 113°), entsteht bei der Keton-Reduktion in alkalischer Lösung eine stereoisomere Modifikation dieses Alkohols. 9 g Keton (Sdp. 178°, korr.), gelöst in 100 ccm gewöhnlichem Äther wurden mit 30 g Natriummetall versetzt, die durch vorsichtige Wasserzugabe in völlige Lösung gebracht werden. Die abgehobene ätherische Lösung wird getrocknet und der Alkohol destilliert. Angenehm riechendes Öl vom Sdp. 179° (korr.).

0.1595 g Subst.: 0.4391 g CO₂, 0.1782 g H₂O.

C₈H₁₆O (128). Ber. C 75.0, H 12.5. Gef. C 75.1, H 12.7.

Phenyl-urethan: Krystalle aus Weingeist vom Schmp. 117°.

0.1202 g Subst.: 6 ccm N (18.5°, 760 mm).

C₁₅H₂₁O₂N (247). Ber. N 5.66. Gef. N 5.85.

4. 1^c-Amino-2^c.5^t-dimethyl-cyclohexan.

(Saure Oxim-Reduktion.)

15 g 2^c.5^t-Dimethyl-cyclohexanon-oxim vom Schmp. 111°, gelöst in 100 ccm 50-proz. Essigsäure, wurden mit Hilfe von 50 ccm kolloider Platinlösung und 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 0.59 g Platin) in 30 Min. bei 1 Atm. Überdruck unter Aufnahme der berechneten 4.81 l Wasserstoff zu dem entsprechenden Amin hydriert, das aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf entfernt wurde und nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdunsten des Äthers den Sdp. 166° (korr.) zeigte.

0.1635 g Subst.: 0.4629 g CO₂, 0.1987 g H₂O. — 0.2077 g Subst.: 20 ccm N (18°, 760 mm).

C₈H₁₇N (127). Ber. C 75.6, H 13.5, N 11.03. Gef. C 75.5, H 13.6, N 11.2.

¹⁰⁾ A. 250, 322.

Benzoyl-Verbindung: Aus verd. Methylalkohol, Schmp. 120°.

0.1621 g Subst.: 0.4635 g CO₂, 0.1333 g H₂O.

C₁₅H₂₁ON (231). Ber. C 77.9, H 9.1. Gef. C 78.0, H 9.2.

Hydrochlorid: Nadeln aus Alkohol-Äther, Schmp. 207°.

0.1430 g Subst.: 0.1258 g AgCl.

C₉H₁₈NCl (163.6). Ber. Cl 21.8. Gef. Cl 21.7.

Pikrat: Goldgelbe Blättchen aus Weingeist, Schmp. 175°.

0.1207 g Subst.: 16.51 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₄H₂₀O₇N₄ (356). Ber. N 15.7. Gef. N 15.9.

Phenyl-thioharnstoff: Lange Nadeln aus Weingeist, Schmp. 165°.

0.1605 g Subst.: 0.1417 g BaSO₄.

C₁₅H₂₂N₂S (262). Ber. S 12.2. Gef. S 12.1.

5. 1'-Amino-2',5'-dimethyl-cyclohexan.

(Alkalische Oxim-Reduktion.)

2',5'-Dimethyl-cyclohexanon-oxim vom Schmp. 111° wurden in 180 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 28 g der 4-fachen theoretischen Menge Natrium versetzt und zur Lösung vorsichtig Wasser zugefügt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird der Alkohol mit Wasserdampf entfernt und dann das Amin aus der alkalisierten Lösung mit Wasserdampf abgetrieben, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdampfen der ätherischen Lösung destilliert, Sdp. 164° (korr.).

0.1843 g Subst.: 0.5105 g CO₂, 0.2207 g H₂O. — 0.2018 g Subst.: 19.29 ccm N, (20°, 760 mm).

C₈H₁₇N (127). Ber. C 5.6, H 13.4, N 11.0. Gef. C 75.4, H 13.4, N 11.1.

An der Luft zieht das Amin rascher Kohlensäure an als die früher beschriebene stereoisomere Modifikation unter Bildung eines krystallisierten Carbonats.

Benzoyl-Verbindung: Krystalle aus Alkohol-Aceton, Schmp. 175°.

0.1711 g Subst.: 0.4886 g CO₂, 0.1391 g H₂O.

C₁₅H₂₁ON (231). Ber. C 77.9, H 9.1. Gef. C 77.9, H 9.1.

Hydrochlorid: Kleine Nadeln aus absol. Alkohol, Schmp. 247°.

0.1541 g Subst.: 0.1345 g AgCl.

C₉H₁₈NCl (163.6). Ber. Cl 21.8. Gef. Cl 21.6.

Pikrat: Gelbe Blättchen, Schmp. 198°.

0.1358 g Subst.: 18.32 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₄H₂₀O₇N₄ (356). Ber. N 15.7. Gef. N 15.8.

Phenyl-thioharnstoff: Nadeln aus wäßrigem Alkohol, Schmp. 222°.

0.1810 g Subst.: 0.1581 g BaSO₄.

C₁₅H₂₂N₂S (262). Ber. S 12.2. Gef. S 12.0.

6. Die Hydrierung des *as.-p*-Xylidins mit kolloidem Platin als Katalysator.

a) Hydrierung: 5 g *as.-p*-Xylidin, gelöst in 80 ccm Eisessig und 20 ccm konz. Salzsäure, wurden einer Lösung von 100 ccm dialysierter Keimlösung, enthaltend 0.5 g Platin, 20 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 2 g Platin) sowie 100 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung zugefügt und bei 50° und 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 3 Stdn. erfolgte keine Absorption mehr. Diese betrug 31 (ber. 2.751). Zur Ausflockung des Platins wurde noch 20 Min. bei einer Temperatur von 100° geschüttelt, das wasserklare Filtrat nach dem Abdampfen der Essigsäure stark alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das

Öl zeigte den Sdp. 164—168° und gab bei der Analyse auf $C_8H_{17}N$ stimmende Werte.

b) Trennung der stereoisomeren 2,5-Dimethyl-cyclohexylamine: Das Gemisch der Benzoate, das aus 40 g Base nach Schotten-Baumann dargestellt wurde, schmolz zunächst von 95° bis 140°. Aus heißem Alkohol schied sich zuerst die *trans*-Modifikation in langen, glänzenden Nadeln, vom Schmp. 168°, also schon ziemlich rein ab, die bei weiterem Krystallisieren aus Alkohol und Aceton schließlich den Schmp. 175° zeigten¹¹⁾. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt und das Benzoat-Gemisch zunächst aus Aceton und sodann aus Holzgeist fraktioniert krystallisiert, bis die Hauptmenge konstant bei 120° schmolz, also als Benzoat der reinen *cis*-Form anzusehen war. In den Mutterlaugen wurde in geringen Mengen (0.3—0.4% des Benzoat-Gemisches) durch oftmals wiederholte Krystallisation noch eine dritte Modifikation erhalten, die zunächst aus Holzgeist und schließlich aus Petroläther krystallisiert wurde.

0.2138 g Sbst.: 0.6112 g CO_2 , 0.1739 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 8.6 ccm N (19.5°, 713 mm).

$C_{15}H_{21}ON$. Ber. C 77.9, H 9.1, N 6.1. Gef. C 78.0, H 9.1, N 6.14.

c) Verseifung der Benzoate: Je 8 g der beiden zuerst gewonnenen Benzoate wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 130—140° erhitzt und die freie Base aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abgeblasen. Das Amin aus dem Benzoat vom Schmp. 120° erwies sich durch die physikalischen Konstanten desamins und der Derivate als identisch mit dem durch saure Oxim-Reduktion erhaltenen 2°-5^t-Dimethyl-cyclohexylamin, das Amin aus dem Benzoat vom Schmp. 175° als identisch mit dem durch alkalische Oxim-Reduktion erhaltenen 2°-5^c-Dimethyl-cyclohexylamin. 0.5 g des dritten isomeren Benzoates ergaben, in gleicher Weise verseift, ein Amin vom Sdp. 168° (korr.). Dieses zeigte $d_4^{20} = 0.8860$.

0.2098 g Sbst.: 0.8521 g CO_2 , 0.2546 g H_2O . — 0.1576 g Sbst.: 15.23 ccm N (19°, 756 mm).

$C_8H_{17}N$ (127). Ber. C 75.6, H 13.4, N 11.0. Gef. C 75.8, H 13.6, N 11.2.

Seiner größeren Dichte entsprechend ist dieses Amin als 1°-Amino-2°-5^c-dimethyl-cyclohexan zu bezeichnen.

II. Die 2,6-Dimethyl-cyclohexanole und 2,6-Dimethyl-cyclohexylamine.

1. 2°-6^t-Dimethyl-cyclohexanon.

Das *vic.-m*-Xylidin, von seinen Isomeren durch die Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes (100:9.2) abgetrennt, das leicht aus Wasser oder Salzsäure in Krystallen vom Zers.-Pkt. 236° erhalten wird und durch sein Acetat vom Schmp. 176° und sein Benzoat vom Schmp. 160° identifiziert¹²⁾ wurde, gab bei der Behandlung mit salpetriger Säure in einer Ausbeute von ca. 80% das *vic.-m*-Xylenol vom Schmp. 111—112° in seidenglänzenden Nadeln¹³⁾. Die Hydrierung des *vic.-m*-Xylenols wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz von Salzsäure in essigsaurer Lösung ausgeführt, indem 15 g in 80 ccm Eisessig unter Zusatz von 5 ccm

¹¹⁾ vergl. die Schmelzpunkte der vorherbeschriebenen Benzoate der 1°-Amino-2°-5^t- und 2°-5^c-dimethyl-cyclohexane.

¹²⁾ B. 32, 1009 [1899]. ¹³⁾ B. 36, 2036 [1903].

konz. Salzsäure und 150 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 1.9 g Platin) mit Wasserstoff geschüttelt wurden.

Wenn bis zum völligen Reaktionsgleichgewicht hydriert wurde, entstanden neben 40% 1^c.3^t-Dimethyl-cyclohexan vom Sdp. 118—119°¹⁴⁾ noch 60% 2.6-Dimethyl-cyclohexanol; wurde hingegen nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff abgebrochen, was nach ca. 3 Stdn. erfolgt war, so stieg die Ausbeute an diesem Alkohol auf über 80% d. Th.

0.3168 g Sbst.: 0.8698 g CO₂, 0.3567 g H₂O.

C₈H₁₆O (128). Ber. C 75.0, H 12.5. Gef. C 74.9, H 12.6.

Der Sdp. des 1^c-Oxy-2^c.6^t-dimethyl-cyclohexans liegt bei 172°.

Phenyl-urethan: Krystallisiert aus Alkohol, Schmp. 158°.

0.1906 g Sbst.: 8.9 ccm N (23°, 724 mm).

C₁₅H₂₁O₂N (247). Ber. N 5.4. Gef. N 5.39.

5 g 1^c-Oxy-2^c.6^t-dimethyl-cyclohexan in 15 g Eisessig wurden mit 26 g Beckmannschem Chromsäure-Gemisch (10 g Natriumbichromat, 5 g konz. Schwefelsäure) und 30 g Wasser bei 60° oxydiert. Das Keton wurde aus der alkalisierten Lösung mit Wasserdampf destilliert, mit Äther aufgenommen, mit konz. Bisulfit-Lösung in eine feste Bisulfit-Verbindung umgewandelt, die filtriert, krystallisiert und mit Sodalösung zerlegt wurde. Das Keton zeigte den Schmp. 174°. Es ist wasser-unlöslich und besitzt einen menthol-artigen Geruch.

0.3032 g Sbst.: 0.8444 g CO₂, 0.3171 g H₂O.

C₈H₁₄O (126). Ber. C 76.12, H 11.1. Gef. C 75.95, H 11.1.

Oxim: Krystalle aus Weingeist, Schmp. 86°.

0.2798 g Sbst.: 0.6968 g CO₂, 0.2662 g H₂O.

C₈H₁₅ON (141). Ber. C 68.1, H 10.6. Gef. C 67.92, H 10.65.

Das Semicarbazon wird aus Keton und Semicarbacid-Chlorhydrat in alkohol. Lösung unter Zusatz von Carbonatlösung schon in der Kälte erhalten. Krystalle aus Alkohol, Schmp. 198°.

2. 1^c-Oxy-2^c.6^t-dimethyl-cyclohexan.

a) Saure Keton-Reduktion: 2^c.6^t-Dimethyl-cyclohexanon, 50 ccm Eisessig, 10 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (0.5 g Platin), 20 ccm 0.25-proz. kolloide Platinlösung wurden nach Versetzen mit 5 ccm konz. Salzsäure bei 1 Atm. Überdruck 15 Min. mit Wasserstoff geschüttelt, wobei die für zwei Wasserstoffatome berechnete Wasserstoffmenge leicht aufgenommen wurde. Der Alkohol wurde nach dem Abdestillieren der Säure aus der alkalisierten Lösung mit Wasserdampf entfernt und zeigte den Sdp. 172°.

0.2212 g Sbst.: 0.6091 g CO₂, 0.2493 g H₂O.

C₈H₁₆O (128). Ber. C 75.0, H 12.5. Gef. C 75.1, H 12.70.

Phenyl-urethan: Krystalle aus Alkohol, Schmp. 158°.

0.2020 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₅H₂₁O₂N (247). Ber. N 5.7. Gef. N 5.5.

b) Alkalische Keton-Reduktion: Wurden 5 g 2^c.6^t-Dimethyl-cyclohexanon in alkalischer Lösung durch Eintragen von 15 g Natrium in die ätherische Auflösung durch vorsichtiges Zufügen von Wasser reduziert, so wird der Alkohol aus der ätherischen Lösung nach dem Trocknen derselben durch Destillation leicht erhalten. Er erwies sich durch seinen

¹⁴⁾ A. Skita und A. Schneek, B. 35, 117 [1922].

Siedepunkt, wie auch durch die übrigen physikalischen Konstanten als identisch mit dem durch saure Oxim-Reduktion gewonnenen Alkohol. Auch das Phenyl-urethan dieses Alkohols zeigte den Schmp. 158°, so daß die Identität beider Alkohole außer Frage ist.

3. 1^c-Amino-2^c.6^t-dimethyl-cyclohexan.

a) Katalytische Oxim-Reduktion in saurer Lösung: 5 g 2.6^t-Dimethyl-cyclohexanon-oxim vom Schmp. 86° in 50 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Salzsäure wurden in einer Lösung von 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure und 30 ccm 0.25-proz. kolloider Platinlösung durch Schütteln mit Wasserstoff bei 2 Atm. Überdruck bei gewöhnlicher Temperatur hydriert. Schon nach 30 Min. war die erforderliche Menge von 0.8 l Wasserstoff aufgenommen; das Amin wurde aus der alkalisierten Lösung mit Wasserdampf in einer mit Äther und etwas Alkali beschickten Vorlage destilliert, da es sonst leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die Base siedet unter 29 mm bei 73°.

0.2001 g Sbst.: 0.5526 g CO₂, 0.2418 g H₂O.

C₈H₁₇N (127). Ber. C 75.6, H 13.4, Gef. C 75.3, H 13.5.

Benzoyl-Verbindung: Krystalle aus Eisessig, Schmp. 197°.

0.2102 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₅H₂₁ON (231). Ber. N 6.10, Gef. N 5.82.

Das Hydrochlorid wird in weißen Krystallen aus Alkohol vom Zers.-Pkt. 282° erhalten.

0.2002 g Sbst.: 0.1759 g AgCl.

C₈H₁₈NCl (163). Ber. Cl 21.8, Gef. Cl 21.74.

Pikrat: Gelbe Krystalle aus Alkohol, Schmp. 191°.

0.2829 g Sbst.: 38.4 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₄H₂₀N₄O₇ (356). Ber. N 15.7, Gef. N 15.6.

Acetyl-Verbindung: Krystalle aus Alkohol, Schmp. 198°.

0.1994 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 742 mm).

C₁₀H₁₉ON (169). Ber. N 8.3, Gef. N 8.1.

Phenyl-harnstoff: Krystalle aus Weingeist, Schmp. 205°.

0.2512 g Sbst.: 24.4 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₅H₂₂ON₂ (246). Ber. N 11.4, Gef. N 11.1.

Phenyl-thioharnstoff. 0.2356 g Sbst.: 0.2088 g BaSO₄.

C₁₅H₂₂N₂S (262.3). Ber. S 12.2, Gef. S 12.0.

b) Alkalische Oxim-Reduktion: 5 g 2^c.6^t-Dimethyl-cyclohexanon-oxim vom Schmp. 86°, gelöst in 15 ccm absol. Äthylalkohol wurden mit 10 g Natrium versetzt und unter späterem Zufügen von Alkohol bis zur Lösung des Natriums auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdunsten des Alkohols aus der sauren Lösung wurde das Amin aus der alkalisierten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben. Es zeigte den Sdp. 73° bei 24 mm. Die physikalischen Konstanten der Base waren identisch mit denen des früher erhaltenen 1^c-Amino-2^c.6^t-dimethyl-cyclohexans. Auch lieferte sie dieselben Derivate wie das in saurer Lösung erhaltene Amin.

4. Hydrierung des *vic.-m*-Xylidins mit kolloidem Platin als Katalysator.

12 g *vic.-m*-Xylidin, gelöst in 100 ccm Eisessig und 20 ccm konz. Salzsäure, wurden zusammen mit 240 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 2 g Platin) und 12 g Gummi arabicum bei 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff behandelt. In 4 Stdn. waren 6.96 l anstelle der erforderlichen 6.6 l ab-

sorbiert, das Platin wurde durch Schütteln bei 80° ausgefällt und abfiltriert, die klare Lösung nach dem Abdampfen des Eisessigs eingedampft und das freie Amin aus der alkalisierten Lösung mit Wasserdampf abgeblasen. Das Benzoat zeigte zunächst einen unscharfen Schmelzpunkt, die fraktionierte Krystallisation lieferte zunächst in der Hauptmenge von über 90% d. Th. bei der fraktionierten Krystallisation aus Eisessig ein Benzoat von der Schmelzpunktskonstanz 195°. Der Rest krystallisierte nach oftmaligem Umkrystallisieren als Benzoat vom Schmp. 121°.

Die Verseifung dieser beiden Benzoate wurde derart durchgeführt, daß je 3 g mit 12 g konz. Salzsäure im Bombenrohr 4 Stdn. auf 150° erhitzt wurden, worauf das Amin aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf isoliert wurde. Aus der zu 90% entstandenen Base wurden mit dem 1^c-Amino-2^c.6^c-dimethyl-cyclohexan identische Derivate, wie sie vorher beschrieben wurden, erhalten. Während die andere in geringer Menge erhaltene isomere Base sich durch höheren Siedepunkt und größere Dichte von dem früheren 1^c-Amino-2^c.6^c-dimethyl-cyclohexan scharf unterschied.

0.1931 g Subst.: 0.5340 g CO₂, 0.2305 g H₂O.

C₉H₁₇N (127). Ber. C 75.60, H 13.47. Gef. C 75.42, H 13.36.

Das Benzoat des 1^c-Amino-2^c.6^c-dimethyl-cyclohexans krystallisiert aus Eisessig und schmilzt bei 121°.

0.3392 g Subst.: 18.6 ccm N (18.5°, 756 mm).

C₁₅H₂₁ON (231.2). Ber. N 6.1. Gef. N 6.25.

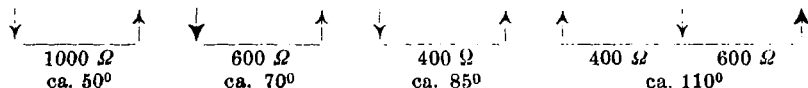
Außer dem Benzoat zeigt noch das salzsaure Salz, das aus der ätherischen Lösung der Base durch Ausfällen mit gasförmiger Salzsäure erhalten wurde, einen andern Zers.-Pkt., wie das Hydrochlorid der stereoisomeren Modifikation. Es begann bei 263° zu sintern und schmolz bei 266°.

0.2022 g Subst.: 0.1774 g AgCl.

C₉H₁₈NCl (163.6). Ber. Cl 21.8. Gef. Cl 21.7.

Elektrische Sparheizung.

Die elektrische Heizung der Absorptionsflasche¹⁵⁾ erfolgte in der ersten Zeit mit einem Heizkörper aus Nickelin-Draht, der in Asbest eingebettet war. Die Regulierung der Temperatur geschah durch einen parallel geschalteten Lampenwiderstand, mit welchem durch Ein- und Ausschalten verschiedener Lampen die Temperatur bis 100° beliebig eingehalten werden konnte. Später wurde, um Strom zu sparen, der Gesamtwiderstand von 1000 Ω in den Heizkörper gelegt. Der Widerstand besitzt bei 400 Ω und 600 Ω je eine Abzweigung, so daß mittels Umschaltung an 3 Stellen 4 verschieden kräftige Heizungen möglich sind, von denen I. die schwächste, und IV. die stärkste ist.



Der Heizkörper ruht in Asbest eingebettet in einer Metallhülse, welche federnd an das Absorptionsgefäß angeschlossen wird.

Dieser von dem Mechaniker Elbs in Freiburg i. B. hergestellte Heizkörper hat sich schon seit mehreren Jahren zur Erreichung der erforderlichen Temperaturen unter möglichst geringem Stromverbrauch praktisch bewährt.

¹⁵⁾ B. 45, 3594 [1912].