

490. Joseph Loevenich, Hermann Utsch, Paul Moldrickx und Erich Schaefer: Reaktionsfähigkeit von Halogen-kohlenwasserstoffen, III.*): Umsetzungen mit hydro-aromatischen Halogen-kohlenwasserstoffen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 8. November 1929.)

Wie schon der für diese Verbindungen gebräuchliche Name „alicyclisch“ sagt, zeigen diese Verbindungen in ihrem Verhalten eine große Ähnlichkeit mit den aliphatischen Verbindungen. Besonders augenscheinlich tritt dies bei den Halogen-Substitutionsprodukten der Cycloparaffine zutage, deren Halogen-Atom eine ausgesprochene Neigung besitzt, in den meisten Fällen Austausch-Reaktionen einzugehen. Ausgenommen hiervon ist in der Hauptsache das später noch näher erwähnte, dem Benzol nahestehende Cyclohexylbromid.

Nur wenige Untersuchungen liegen bisher über die Reaktionsfähigkeit hydro-aromatischer Halogen-kohlenwasserstoffe vor. Wir unternahmen es daher, die Austausch-Fähigkeit des Bromatoms im Cyclopentylbromid, Cyclohexylbromid, 1-Methyl-3-brom-cyclohexan und Cycloheptylbromid näher zu untersuchen. Wislicenus und Gärtner¹⁾ gewannen durch Behandeln des Cyclopentyljodids mit alkohol. Kalilauge das Cyclopenten in guter Ausbeute, während sie aus Kaliumcyanid und Cyclopentyljodid im Rohr das Cyclopentylnitril nur in sehr geringer Ausbeute erhielten. Einige Jahre später fand W. Meiser²⁾, daß sich bei der Behandlung von Cyclopentylbromid mit alkohol. Kalilauge außer Cyclopenten noch in geringer Menge ein Nebenprodukt bildete, nämlich der Cyclopentyl-äthyl-äther. Fernerhin gelangte Meiser bei der Einwirkung von Natrium auf Cyclopentylbromid nach Fittig-Würtz zu Dicyclopentyl. Wislicenus und Verwey³⁾ konnten bei der Einwirkung von Natrium-malonester auf Cyclopentyljodid den Cyclopentyl-malonester in einer Ausbeute von 50% erhalten. Zu mehreren Umsetzungen wurde auch das Magnesium-brom-cyclopentan verwandt, das sich in guter Ausbeute aus Magnesium und Cyclopentylbromid nach Grignard erhalten ließ. Eine von uns ausgeführte quantitative Bestimmung ergab bei der Einwirkung von Magnesium auf Cyclopentylbromid eine Umsetzung von 99.1%.

Ähnlich zahlreich sind die Austausch-Reaktionen, die mit dem Bromatom im Brom-cyclohexan angestellt wurden, während mit dem 1-Methyl-3-brom-cyclohexan und mit dem Brom-cycloheptan Austausch-Reaktionen kaum vorgenommen wurden. Auch bei den Halogen-cyclohexanen stellten verschiedene Forscher zunächst in der Hauptsache die Abspaltung von Halogenwasserstoff fest. Der Ersatz des Halogenatoms im Cyclohexylchlorid gelang Kursanoff⁴⁾ in einer Ausbeute von 25–30% durch Einwirkung von Zinkmethyl bzw. Zinkäthyl auf Chlor-cyclohexan. Den Cyclohexyl-malonester stellten Freundler und Diamond⁵⁾ in einer Ausbeute von 27.5% aus Cyclohexyljodid und Malonester her. Von Heil und Schaal⁶⁾ wurde der Cyclohexyl-acetessigester in einer Ausbeute von 15% aus Jod-cyclohexan und Natrium-acetessigester dargestellt. Von den

*) II. Mitteil.: B. **60**, 950 [1927]. ¹⁾ A. **275**, 331 [1893]. ²⁾ B. **32**, 2050 [1899].

³⁾ B. **29**, 1996 [1896].

⁴⁾ B. **32**, 2973 [1899].

⁵⁾ C. **1905**, II 1430.

⁶⁾ B. **42**, 2230 [1909].

gleichen Forschern⁷⁾ wurde aus dem Brom-cyclohexan und Magnesium die entsprechende Magnesium-Verbindung in einer Ausbeute von 50–60% erhalten. Die Friedel-Craftssche Aluminiumchlorid-Synthese wurde von Julius von Braun⁸⁾ auf das Brom-cyclohexan angewandt. Er erhielt aus Brom-cyclohexan und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff 52% Cyclohexyl-benzol. In derselben Weise erhielt Philipps⁹⁾ aus dem Brom-cyclohexan mit Resorcin und Aluminiumchlorid das Cyclohexyl-resorcin. Der Ersatz des Bromatoms durch Aminreste gelang Busch, Gebelein, Haase und Linssenmeyer¹⁰⁾ leicht beim Erhitzen doppelt molekularer Mengen von Aminen mit Brom-cyclohexan. Mit Anilin erhielten sie eine Ausbeute von 50–60% an Cyclohexyl-anilin; mit den Toluidinen war die Ausbeute etwas geringer, während beim Erhitzen von Brom-cyclohexan mit Phenyl-hydrazin sogar 70% des Phenylhydrazino-cyclohexans entstanden.

Zunächst versuchten wir, das Bromatom im Cyclopentylbromid, Cyclohexylbromid, 1-Methyl-3-cyclohexylbromid und Cycloheptylbromid gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen, und zwar bei Gegenwart von den entstehenden Bromwasserstoff neutralisierenden Substanzen, wie Kaliumcarbonat und Bleioxyd, wobei wir beim Cyclopentylbromid eine Gesamtumsetzung von 84.4% erhielten, gleichzeitig aber eine Cyclopenten-Bildung von 30.7%. Die Menge des erhaltenen Cyclopentanol betrug 45.2%. Weniger groß war die Gesamtumsetzung beim 1-Methyl-3-cyclohexylbromid, und zwar 38.98% neben 11.41% Methyl-cyclohexen- und 11.9% Methyl-cyclohexanol-Bildung. Ähnliche Ergebnisse gab die Umsetzung mit Brom-cycloheptan, nämlich 35.2% Gesamtumsetzung, 16.67% Cyclohepten-Bildung neben 12.45% Cycloheptanol. Im Gegensatz hierzu verlief die Umsetzung mit Brom-cyclohexan bedeutend schlechter, nämlich 10.06% Gesamtumsetzung und 8.3% Cyclohexen-Bildung; das Cyclohexanol konnte bei dieser Reaktion nicht erhalten werden. Auffallend tritt also hier in die Erscheinung, daß neben dem Ersatze des Bromatoms durch die Hydroxylgruppe gleichzeitig immer die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes durch Bromwasserstoff-Abspaltung einhergeht, eine Tatsache, die wir bei den hier angestellten Untersuchungen stets beobachten konnten.

Die quantitative Bestimmung der Gesamtumsetzung geschah in den hier angestellten Versuchen durch Titration bzw. gewichtsanalytische Bestimmung der gebildeten bromwasserstoffsäuren Salze. Auch die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes wurde in jedem einzelnen Falle quantitativ verfolgt. Ähnlich wie die Umsetzung mit Wasser bei Gegenwart von Bleioxyd verlief die Einwirkung von Natriumacetat nach einem Verfahren von Rosenmund und Harms¹¹⁾ auf die hier zur Untersuchung stehenden Brom-kohlenwasserstoffe. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse an Gesamtumsetzung, Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes und des Alkohols unterschieden sich nur in wenigen Prozents von der vorher beschriebenen Umsetzung.

Die Umsetzungen mit Natriummethylat und -äthylat führten nur beim Cyclopentylbromid zur Bildung wesentlicher Mengen Äther,

7) B. 40, 4105 [1907].

8) B. 60, 1180 [1927].

9) C. 1928, I 752.

10) Journ. prakt. Chem. [2] 115, 107, 186, 216 [1927]

11) B. 53, 2232 [1920].

während sie bei den anderen drei hydro-aromatischen Bromverbindungen im wesentlichen nur zu Abspaltungen führten, wie schon sehr früh von anderen Forschern nachgewiesen werden konnte. Im übrigen verliefen die Umsetzungen bei den hier zur Untersuchung stehenden Verbindungen nicht so günstig wie bei den vorerwähnten Umsetzungen mit Wasser und Natriumacetat. So ergab das Cyclopentylbromid eine Gesamtumsetzung von 67.2%, eine Bromwasserstoff-Abspaltung von 37.3% und 22.8% Cyclopentyl-äthyl-äther, während beim Methyl-brom-cyclohexan nur eine Gesamtumsetzung von 45.17% erhalten wurde. Sehr gut verlief die Umsetzung von Methyl-cyclohexylbromid und Cycloheptylbromid mit metallischem Natrium, nämlich zu 79.2% bzw. 71.6%, wobei 42.9% des Dimethyl-dicyclohexyls bzw. 43.3% des Dicycloheptyls isoliert werden konnten. Auch Meiser¹²⁾ erhielt bei der Umsetzung von Bromcyclopentan mit metallischem Natrium sehr gute Ausbeuten an Dicyclopentyl. Im Gegensatz hierzu ergab wieder das Brom-cyclohexan eine geringe Umsetzung von 12%, die nur in einer Bildung von Cyclohexen bestand; Dicyclohexyl konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Die geringe Dissoziations-Neigung des Kalium-phenolats gegenüber dem Natriummethylat und -äthylat bedingte, daß bei der Einwirkung dieser Substanz auf die hydro-aromatischen Brom-kohlenwasserstoffe die Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bedeutend geringer war, daß sich dafür aber bei einer sehr guten Gesamtumsetzung größere Mengen der entsprechenden Phenyläther bildeten. Auch hierbei wurde wiederum die Beobachtung gemacht, daß sich das Bromcyclopentan am besten umsetzte, nämlich zu 77.2%, wobei 49.3% Cyclopentyl-phenyl-äther erhalten wurden, während Methyl-cyclohexylbromid und Cycloheptylbromid sich nur unwesentlich voneinander unterschieden — ersteres ergab 54.67% Gesamtumsetzung und 19.2% Äther, letzteres 52.4% Gesamtumsetzung und 24.75% Cycloheptyl-phenyl-äther. Eine nur geringe Umsetzung ergab dagegen das Cyclohexylbromid, nämlich 12.6% Gesamtumsetzung, die nur in einer Abspaltung von Bromwasserstoff bestand.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, daß sich die hier zur Untersuchung stehenden hydro-aromatischen Brom-kohlenwasserstoffe auch mit Kaliumsulfhydrat und Kaliumsulfid sehr gut umsetzen, wobei wiederum die erheblich größere Reaktions-Fähigkeit des Bromatoms im Cyclopentylbromid in die Erscheinung tritt.

In dieser Tabelle bedeutet a Gesamtumsetzung, b gebildeter ungesättigter Kohlenwasserstoff und c erhaltenes Mercaptan bzw. Sulfid:

	Kaliumsulfhydrat			Kaliumsulfid		
Cyclopentylbromid	a)	77.8;	b)	16.3;	c)	42.2 %.
Cyclohexylbromid	a)	9.1;	b)	4.6;	c)	3.3 %.
Methyl-cyclohexylbromid ..	a)	49.7;	b)	12.5;	c)	21.4 %.
Cycloheptylbromid	a)	55.6;	b)	16.9;	c)	28.8 %.
	a)	77.9;	b)	15.9;	c)	49.7 %.
	a)	8.5;	b)	5.1;		%.
	a)	36.0;	b)	10.2;	c)	18.3 %.
	a)	73.9;	b)	12.8;	c)	46.9 %.

Durch Erhitzen von Brom-cyclohexan mit doppelt molekularen Mengen primärer Amine gelang es Busch, Gebelein, Haase und Linsmeyer¹³⁾ zu den gemischt sekundären Basen zu kommen. Ebenso erzielten wir bei der Umsetzung von Cyclopentylbromid, Methyl-cyclohexylbromid und Cycloheptylbromid gute Ausbeuten an den entsprechenden Aminen,

¹²⁾ B. 32, 2054 [1899].

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 115, 107, 186, 216 [1927].

wenn auch festzustellen ist, daß das Brom-cycloheptylbromid im allgemeinen mit Aminen nicht so gut reagiert wie die anderen eben erwähnten Cycloparaffinbromide. Abweichend verlief die Einwirkung von Piperidin auf die erwähnten hydro-aromatischen Brom-kohlenwasserstoffe, insofern als das Cyclopentylbromid eine nur wenig höhere Gesamtumsetzung ergab als das Methyl-cyclohexylbromid und das Cycloheptylbromid.

Die einzelnen Umsetzungszahlen ergeben sich aus folgenden Tabellen, wobei wiederum a Gesamtumsetzung, b gebildeter ungesättigter Kohlenwasserstoff und c gebildetes Amin bedeutet:

	Anilin	o-Toluidin
Cyclopentylbromid	a) 84.1; b) 9.4; c) 68.4 %.	a) 83.9; b) 15.2; c) 60.0 %.
Cyclohexylbromid	— c) 50—60 % ¹³⁾ .	ca. 50 %.
Methyl-cyclohexylbromid ..	a) 72.7; b) 10.2; c) 39.4 %.	a) 77.9; b) 19.7; c) 34.4 %.
Cycloheptylbromid	a) 60.9; b) 9.6; c) 31.2 %.	a) 63.1; b) 16.6; c) 26.4 %.
	β -Naphthylamin	Piperidin
	a) 83.6; b) 16.4; c) 39.2 %.	a) 56.9; b) 19.5; c) 30.0 %.
	a) 18.6; b) 10.0; c) 6.0 %.	—
	a) 87.4; b) 25.95; c) 35.5 %.	a) 50.5; b) 20.3; c) 24.1 %.
	a) 73.4; b) 19.2; c) 35.0 %.	a) 52.1; b) 20.0; c) 25.7 %.

Zusammenfassend aus den hier erwähnten Umsetzungen kann also gesagt werden, daß das Cyclopentylbromid sich von den hier genannten Cyclobrom-paraffinen bei weitem günstiger umsetzt als das Methyl-cyclohexylbromid und das Cycloheptylbromid. Im Gegensatz hierzu ist das Bromatom im Cyclohexylbromid sehr fest gebunden und daher wenig zu Austausch-Reaktionen geneigt. Cyclopentylbromid, Methyl-cyclohexylbromid und Cycloheptylbromid gleichen in der Reaktions-Fähigkeit ihres Bromatoms vollkommen den aliphatischen Halogen-kohlenwasserstoffen. Das Cyclohexylbromid dagegen steht hierin auf gleicher Stufe mit den Halogenarylen, deren Halogenatom ja auch zu doppelten Umsetzungen wenig geneigt ist. Ebenso wie bei den Halogenalkylen findet auch hier bei den Halogen-cycloparaffinen mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit statt.

Beschreibung der Versuche.

I. Umsetzungen von Cyclopentylbromid.

1. Mit Wasser und Kaliumcarbonat: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit einer Lösung von 30 g Kaliumcarbonat in 80 ccm Wasser 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach Abdestillieren des Äthers das Cyclopentanol durch fraktionierte Destillation im Vakuum von dem nicht umgesetzten Cyclopentylbromid getrennt. Hierbei erhielten wir nach mehrmaliger Destillation im Vakuum 1.5 g unverändertes Cyclopentylbromid und 3.9 g oder 45.2 % Cyclopentanol. In einem besonderen, in derselben Weise angestellten Versuche wurde die Menge des gebildeten Cyclopentens ermittelt, indem wir dasselbe aus dem Reaktionskolben abdestillierten und in Tetrachlorkohlenstoff auffingen. Diese Lösung wurde dann mit $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff im Überschuß versetzt und das nicht verbrauchte Brom nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärke-Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat-Lösung zurücktitriert. Es wurden bei der Titration 61.38 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung verbraucht, so daß also die Bildung von Cyclopenten 30.69 %

betrug. Zur Ermittlung der Menge des bei der Reaktion gebildeten Kaliumbromids wurde die wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes nach dem vorher erwähnten Ausschütteln mit Äther auf 500 ccm aufgefüllt und nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung titriert. 25 ccm dieser Lösung verbrauchten 42.2 ccm Silbernitrat-Lösung, mithin war die Gesamtumsetzung einschließlich der Cyclopenten-Bildung 84.4%.

2. Mit Wasser und Bleioxyd: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit 12 g Bleioxyd in 50 ccm Wasser 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie beim vorherigen Versuch. Ausbeute an Cyclopentanol: 3.4 g oder 39.2%. Zur Bestimmung der Menge des gebildeten Bleibromids wurden die wäßrigen Lösungen und die Lösung des Rückstandes von Bleioxyd und Bleibromid in verd. Salpetersäure vereinigt, auf 500 ccm aufgefüllt und titriert. 25 ccm der Lösung verbrauchten 40.46 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung; die Gesamtumsetzung war also 80.92%. Aus dem Verbrauch von 69.24 ccm *n*-Brom-Lösung ergab sich die Bildung von 34.62% Cyclopenten.

3. Mit Natriumacetat: Nach den Angaben von Rosenmund und Harms¹⁴⁾ wurde ein Gemisch von 14.89 g Cyclopentylbromid, 20 g Natriumacetat, 2 g Calciumcarbonat, 2 g Kupferacetat, 40 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol 24 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt und das gebildete Cyclopentanol, wie im vorherigen Versuch beschrieben, isoliert. Ausbeute an Cyclopentanol: 3.7 g oder 42.7%. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Verbrauch von 44.83 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der wäßrigen Lösung 89.66%. Die Titration des gebildeten Cyclopentens ergab bei einem Verbrauch von 77.6 ccm *n*-Brom-Lösung 38.8%.

4. Mit Natriummethylat: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit einer konz. Lösung von 2.3 g Natrium in Methylalkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1.9 g oder 19% Cyclopentyl-methyl-äther vom Sdp. 105–106.5° (korr.). Farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Die Gesamtumsetzung betrug 50.6% bei einem Verbrauch von 25.3 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der auf 500 ccm aufgefüllten wäßrigen Lösung. Zur Cyclopenten-Bestimmung wurde in einer besonderen Probe das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt, das Cyclopenten samt dem die Titration nicht störenden Cyclopentyl-methyl-äther aufgenommen und diese Lösung mit 56.8 ccm *n*-Brom-Lösung titriert. Cyclopenten-Bildung 28.4%.

0.1478 g Sbst.: 0.3902 g CO₂, 0.1588 g H₂O. — 0.0566 g Sbst. in 13.84 g Benzol: Δ = 0.194°.

C₆H₁₂O. Ber. C 71.93, H 12.09, Mol.-Gew. 100.1. Gef. C 72.0, H 12.0, Mol.-Gew. 107.5.

5. Mit Natriumäthylat: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit einer konz. Natriumäthylat-Lösung von 2.3 g Natrium in absol. Alkohol in der eben beschriebenen Weise behandelt. Ausbeute an Cyclopentyl-äthyl-äther vom Sdp. 126–127° (korr.): 2.6 g oder 22.8%. Gesamtumsetzung 67.2% bei einem Verbrauch von 33.6 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung. Der Verbrauch von 74.55 ccm *n*-Brom-Lösung ergab eine Cyclopenten-Bildung von 37.27%.

¹⁴⁾ B. 53, 2232 [1920].

6. Mit Natriumbenzylalkoholat: 2.3 g Natrium wurden in 25 ccm Benzylalkohol gelöst und mit 14.89 g Cyclopentylbromid 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch wurde zunächst das Cyclopenten abdestilliert. Die Titration des Cyclopentens ergab bei einem Verbrauch von 43.1 ccm *n*-Brom-Lösung 21.55%. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die hinterbliebene Flüssigkeit zur Entfernung des noch verbliebenen Benzylalkohols 12 Stdn. bei 110° mit metallischem Natrium behandelt. Die teilweise vom ausgeschiedenen Natriumbenzylalkoholat erstarrte Masse wurde mit Äther ausgezogen und das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebene Öl im Vakuum über Natrium destilliert, wobei 2.7 g oder 15.3% Cyclopentyl-benzyl-äther vom Sdp.₁₂ 96—97° erhalten wurden. Farbloses Öl von ester-artigem Geruch, das bei gewöhnlichem Druck bei 226—227° siedete. Die Gesamtumsetzung betrug nach der Titration mit 47.2 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der auf 500 ccm aufgefüllten wäßrigen Lösung 94.4%.

0.1386 g Sbst.: 0.4145 g CO₂, 0.1127 g H₂O. — 0.1005 g Sbst. in 13.99 g Benzol: $\Delta = 0.198^\circ$.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.76, H 9.16, Mol.-Gew. 176.13. Gef. C 81.56, H 9.1, Mol.-Gew. 185.03.

7. Mit Kaliumphenolat: Eine Lösung von 5.61 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm absol. Alkohol wurde mit 9.41 g Phenol versetzt, 14.89 g Cyclopentylbromid zugefügt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur abdestillierte Cyclopenten ergab bei der Titration mit 41.62 ccm *n*-Brom-Lösung 20.81%. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie beim Cyclopentyl-methyl-äther beschrieben, nur wurde die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mehrmals mit Kalilauge zur Entfernung des unveränderten Phenols ausgeschüttelt. Ausbeute an Cyclopentyl-phenyl-äther: 8 g oder 49.3%. Farbloses Öl, Sdp.₁₂ 109.5—112°, unter gewöhnlichem Druck bei 239° (korr.).

0.1741 g Sbst.: 0.5190 g CO₂, 0.1353 g H₂O. — 0.1253 g Sbst. in 14.98 g Benzol: $\Delta = 0.260^\circ$.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.43, H 8.7, Mol.-Gew. 162.11. Gef. C 81.3, H 8.7, Mol.-Gew. 164.1.

8. Mit β -Naphtholnatrium: 2.3 g Natrium wurden in 30 ccm absol. Alkohol gelöst, 14.41 g β -Naphthol, 14.89 g Cyclopentylbromid und eine Spur Naturkupfer zugesetzt. Nach 2-stdg. Kochen am Rückflußkühler wurde das gebildete Cyclopenten bei 70° abdestilliert, die rückständige Flüssigkeit mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Zur Entfernung des äther-löslichen unveränderten β -Naphtholnatriums wurde der Rückstand in verd. wäßriger Kalilauge suspendiert und das β -Naphtholnatrium durch Zugabe einer Lösung von Diazobenzol-sulfonsäure als Farbstoff gefällt. Nach Filtrieren und Ausäthern der alkalischen Lösung destillierten wir den Äther ab, wobei ein fester Rückstand blieb, der bei 12 mm und 187° siedete. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielten wir 15.6 g oder 73.5% Cyclopentyl- β -naphthyl-äther. Farblose Blättchen von angenehmem Geruch. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Verbrauch von 46.7 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung 93.4%. 16.8 ccm *n*-Brom-Lösung entsprachen 8.4% Cyclopenten.

0.1810 g Sbst.: 0.5613 g CO₂, 0.1229 g H₂O. — 0.2090 g Sbst. in 18.06 g Benzol: $\Delta = 0.269^\circ$.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.85, H 7.6, Mol.-Gew. 212.13. Gef. C 84.58, H 7.6, Mol.-Gew. 219.4.

9. Mit α -Naphtholnatrium: 2.3 g Natrium wurden in 30 ccm absol. Alkohol gelöst, 14.41 g α -Naphthol, 14.89 g Cyclopentylbromid und eine Spur Naturkupfer zugesetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung und Reinigung geschah wie vorher beschrieben. Ausbeute: 14.7 g oder 70% Cyclopentyl- α -naphthyl-äther. Gelbes Öl von esterartigem Geruch. Sdp.₁₂ 185–186°. Gesamtumsetzung bei einem Verbrauch von 48.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung 97.5%; 17.7 ccm *n*-Brom-Lösung ergaben 8.85% Cyclopenten.

0.1348 g Sbst.: 0.4185 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1203 g Sbst. in 13.81 g Benzol: $\Delta = 0.218^0$.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.85, H 7.6, Mol.-Gew. 212.13. Gef. C 84.67, H 7.63, Mol.-Gew. 203.8.

Pikrat: Aus der alkohol. Lösung molekularer Mengen Cyclopentyl- α -naphthyl-äther und Pikrinsäure schieden sich gelbrote Nadeln des Pikrates ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmp. von 113.2° (korr.) hatten.

0.1282 g Sbst.: 10.85 ccm N (19°, 754 mm).

C₂₁H₁₈O₈N₃. Ber. N 9.52. Gef. N 9.6.

10. Mit Silberacetat: 14.89 g Cyclopentylbromid und 16.7 g Silberacetat wurden mit 30 ccm absol. Alkohol 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Cyclopentens bei 70° wurde das Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen, wobei ein fester Rückstand von Bromsilber und Silberacetat zurückblieb. Der feste Rückstand wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht, bis Silberacetat im Filtrat nicht mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen hatte das zurückgebliebene Silberbromid ein Gewicht von 14.69 g, was eine Gesamtumsetzung von 87.81% ergab. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das hinterbliebene Öl im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 51.5–52.5°, was mit dem von Godchot und Taboury¹⁵⁾ gefundenen Sdp. des Cyclopentylacetats übereinstimmte. 57.48 ccm *n*-Brom-Lösung zeigten die Bildung von 28.74% Cyclopenten.

11. Mit Silberbenzoat: 14.89 g Cyclopentylbromid und 22.9 g Silberbenzoat wurden in 50 ccm Glykol suspendiert, 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und das gebildete Cyclopenten abdestilliert. 77.04 ccm *n*-Brom-Lösung ergaben 38.52% Cyclopenten. Nach Abdestillieren des Cyclopentens wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das abgeschiedene Bromsilber und nicht umgesetzte Silberbenzoat wurden abfiltriert und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht. Nach dem Trocknen hatte das Silberbromid ein Gewicht von 17.72 g, was einer Gesamtumsetzung von 94.35% entsprach. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das zurückgebliebene, braune Öl im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 144.5–145.5°. Ausbeute an Cyclopentylbenzoat: 7.6 g oder 40%.

0.2130 g Sbst. in 16.15 g Benzol: $\Delta = 0.346^0$.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. Mol.-Gew. 190.11. Gef. Mol.-Gew. 194.4.

Zur Benzoyl-Bestimmung wurde die Substanz nach R. und H. Meyer¹⁶⁾ verseift:

0.4165 g Sbst. verbrauchten 21.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Ber. C₆H₆.CO 55.26. Gef. C₆H₆.CO 55.08.

12. Mit Kaliumsulfhydrat: 5.61 g Kaliumhydroxyd wurden in 60 ccm absol. Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach Zugabe von 14.89 g Cyclopentylbromid wurde das Gemisch 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, mit Wasser versetzt und ausgeäthert.

¹⁵⁾ C. 1911, I 1581.

¹⁶⁾ B. 28, 2965 [1895].

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl mit Natronlauge behandelt und die alkalische Lösung des Cyclopentylmercaptans durch Ausäthern von dem nicht umgesetzten Cyclopentylbromid befreit. Die alkalische Lösung säuerten wir dann mit verd. Schwefelsäure an und nahmen das ausgeschiedene Cyclopentylmercaptan mit Äther auf. Nach Abdestillieren des Äthers siedete das zurückgebliebene Öl bei 131.5 bis 132°. Ausbeute an Cyclopentylmercaptan: 4.2 g oder 41.2%. Farblose Flüssigkeit von widerwärtigem, lauch-artigem Geruch. 32.62 ccm *n*-Brom-Lösung kamen einer Bildung von 16.3% Cyclopenten gleich; 38.9 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung ergaben eine Gesamtumsetzung von 77.8%.

Als Nebenprodukt wurden bei dieser Reaktion 0.8 g oder 9.4% Di-cyclopentyl-sulfid vom Sdp.₂₄ 129.5—130.5° gewonnen.

0.2341 g Sbst.: 0.5336 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.1076 g Sbst. in 18.62 g Benzol: $\Delta = 0.265^\circ$.

C₈H₁₀S. Ber. S 31.39, Mol.-Gew. 102.15. Gef. S 31.31, Mol.-Gew. 111.2.

Quecksilbersalz: 2.04 g Cyclopentylmercaptan und 1.09 g Quecksilberoxyd wurden mit 30 ccm Alkohol bis zur Lösung des Quecksilberoxyds gekocht. Beim Erkalten schied die Lösung eine krystallinische Masse aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol lange, farblose Nadeln bildete.

0.2176 g Sbst.: 0.1262 g HgS.

C₁₀H₁₆S₂Hg. Ber. Hg 49.79. Gef. Hg 50.0.

Bleisalz: Eine alkohol. Lösung von Cyclopentylmercaptan wurde mit einer alkohol. Lösung von Bleiacetat versetzt. Blei-cyclopentylmercaptid: gelbbraune Nadeln aus Alkohol.

0.1418 g Sbst.: 0.1048 g PbSO₄.

C₁₀H₁₆S₂Pb. Ber. Pb 50.6. Gef. Pb 50.49.

Methyl-cyclopentyl-sulfid: 3.06 g Cyclopentylmercaptan wurden zu einer Natriumalkoholat-Lösung aus 0.69 g Natrium in 12 ccm absol. Alkohol zugegeben und mit 4.26 g Methyljodid versetzt. Nach 1-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler wurde der Alkohol abdestilliert, das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers siedete das Cyclopentyl-methyl-sulfid bei 158—159°. Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

0.1892 g Sbst.: 0.3810 g BaSO₄ (nach Carius).

C₈H₁₂S. Ber. S 27.6. Gef. S 27.66.

Äthyl-cyclopentyl-sulfid: Wie vorher beschrieben aus 3.06 g Cyclopentylmercaptan, 0.6 g Natrium in 12 ccm absol. Alkohol und 4.68 g Äthyljodid. Farbloses Öl vom Sdp. 176—177°.

13. Mit Kaliumsulfid: 5.61 g Kaliumhydroxyd wurden in 60 ccm absol. Alkohol gelöst, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit der anderen Hälfte der Lösung vereinigt. Nach Zusatz von 14.89 g Cyclopentylbromid wurde das Gemisch 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebene Öl bildete 2 Schichten, die aus unverändertem Cyclopentylbromid und aus einem mit demselben sich nicht mischenden, braunen Öl bestanden. Durch Zugabe von 85-proz. Methylalkohol ließen sich die Schichten bequem trennen, da nur Cyclopentylbromid in dem wäßrigen Alkohol löslich war. Das bei 24 mm destillierte Di-cyclopentyl-sulfid siedete bei 129.5—130.5°. Farbloses Öl vom Geruche der Thio-äther. Ausbeute an Di-cyclopentyl-sulfid: 4.2 g oder

49.7%. Die Gesamtumsetzung betrug 77.9% bei einem Verbrauch von 38 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der wäßrigen Lösung. Das bei 70° aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte Cyclopenten verbrauchte 31.8 ccm n-Brom-Lösung; mithin betrug die Cyclopenten-Bildung 15.9%.

0.2940 g Sbst.: 0.4041 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.0468 g Sbst. in 14.08 g Benzol: $\Delta = 0.092^0$.

C₁₀H₁₈S. Ber. S 18.84, Mol.-Gew. 170.21. Gef. S 18.88, Mol.-Gew. 184.26.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Erhalten durch Vereinigen der alkohol. Lösungen von 1.7 g Di-cyclopentyl-sulfid und 2.72 g Quecksilberchlorid. Weiße Blättchen aus Alkohol.

0.1110 g Sbst.: 0.0583 g HgS, 0.0713 g AgCl.

C₁₀H₁₈S, HgCl₂. Ber. Hg 45.41, Cl 16.05. Gef. Hg 45.28, Cl 15.89.

Di-cyclopentyl-sulfoxyd: 3.4 g Di-cyclopentyl-sulfid wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 2.5 g Perhydrol versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum wurde die zurückgebliebene Krystallmasse aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 71.5°.

0.0908 g Sbst.: 0.1128 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₀H₁₈OS. Ber. S 17.22. Gef. S 17.06.

Di-cyclopentyl-methyl-sulfoniumjodid: 1.7 g Di-cyclopentyl-sulfid und 1.42 g Methyljodid wurden mit 3 ccm Wasser auf dem Wasserbade 3 Stdn. erhitzt. Die wäßrige Lösung schied nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure eine grünliche Krystallmasse aus, die durch Umlösen aus Alkohol farblos erhalten wurde. Quadratische Tafelchen vom Schmp. 88.7°.

0.0849 g Sbst.: 0.0628 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₁H₂₁SJ. Ber. S 10.27. Gef. S 10.16.

14. Mit Natriummercaptid: 14.89 g Cyclopentylbromid, 8.4 g Natriummercaptid und 50 g Amylalkohol wurden 10 Stdn. auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers ging das Cyclopentyl-äthyl-sulfid bei der fraktionierten Destillation zwischen 175.5–177° über. Farbloses Öl von unangenehmem Geruch. Ausbeute: 4 g oder 30.8%. 34.23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung entsprachen einer Gesamtumsetzung von 68.46%. Das abdestillierte Cyclopenten betrug bei einem Verbrauch von 20.3 ccm n-Brom-Lösung 10.15%.

0.3895 g Sbst.: 0.7002 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.5314 g Sbst. in 18.29 g Benzol: $\Delta = 1.189^0$.

C₇H₁₄S. Ber. S 24.63, Mol.-Gew. 130.2. Gef. S 24.69, Mol.-Gew. 124.6.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Aus den alkohol. Lösungen von 0.65 g Cyclopentyl-äthyl-sulfid und 1.36 g Quecksilberchlorid. Farblose Nadeln aus Alkohol.

0.1862 g Sbst.: 0.1335 g AgCl, 0.1073 g HgS.

C₇H₁₄S, HgCl₂. Ber. Cl 17.65, Hg 49.94. Gef. Cl 17.74, Hg 49.68.

Cyclopentyl-äthyl-sulfoxyd: Hergestellt aus 1.3 g Cyclopentyl-äthyl-sulfid in 20 ccm Eisessig mit 1.25 g Perhydrol, wie vorher beim Di-cyclopentyl-sulfoxyd beschrieben. Farblose Blättchen aus Methylalkohol vom Schmp. 43°.

0.2070 g Sbst.: 0.3259 g BaSO₄ (nach Carius).

C₇H₁₄OS. Ber. S 21.94. Gef. S 21.62.

Cyclopentyl-äthyl-methyl-sulfoniumjodid: Wie vorher beschrieben aus 1.3 g Cyclopentyl-äthyl-sulfid und 1.42 g Methyljodid in 2.5 ccm Wasser. Farblose, rhombische Tafeln aus Alkohol; Schmp. 65.5°.

0.1712 g Sbst.: 0.1434 g BaSO₄ (nach Carius).

C₈H₁₇SJ. Ber. S 11.78. Gef. S 11.5.

15. Mit Benzophenon: Nach dem Verfahren von Acree¹⁷⁾ wurden 14.89 g Cyclopentylbromid und 18.21 g Benzophenon in 200 ccm Äther gelöst und bei Gegenwart von 5 g metall. Natrium 14 Tage stehen gelassen. Hierbei schied sich das Natriumsalz des gebildeten Carbinols als weiße Masse aus. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mehrmals mit Alkohol ausgeschüttelt, um das unverbrauchte Cyclopentylbromid und Benzophenon, sowie das gebildete Cyclopenten zu entfernen. Die Menge des abdestillierten Cyclopentens betrug bei einem Verbrauch von 32.3 ccm *n*-Brom-Lösung 16.15%. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Wasser versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der hinterbliebene, feste Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Das Cyclopentyl-diphenyl-carbinol bildete farblose Nadeln vom Schmp. 122°. Ausbeute: 14.6 g oder 48.0%. Die Gesamtumsetzung betrug 81.4%.

0.1198 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.1009 g Sbst. in 11.66 g Benzol: Δ = 0.168°.

C₁₈H₂₀O. Ber. C 85.66, H 7.99, Mol.-Gew. 252.16. Gef. C 85.48, H 8.07, Mol.-Gew. 262.7.

16. Mit Anilin: 14.89 g Cyclopentylbromid kochten wir mit 18.6 g Anilin kurze Zeit am Rückflußkühler. Das beim Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch wurde mit Äther aufgenommen und nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert, wobei wir 11 g oder 68.4% Anilino-cyclopentan vom Sdp.₁₂ 137° erhielten. Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die bei 266° unter gewöhnl. Druck unzersetzt siedet. Die Gesamtumsetzung betrug 84.06%; verbraucht wurden 42.03 ccm ¹/₁₀-n. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der auf 500 ccm aufgefüllten wäßrigen Lösung. 9.44% Cyclopenten wurden festgestellt.

0.1388 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1150 g Sbst. in 18.36 g Benzol: Δ = 0.198°.

C₁₁H₁₆N. Ber. C 82.0, H 9.3, N 8.7, Mol.-Gew. 161.19.

Gef. „ 82.26, „ 9.29, „ 8.75, „ 157.1.

Chlorhydrat: Erhalten durch Sättigung einer ätherischen Lösung von Anilino-cyclopentan mit Salzsäure-Gas. Farblose Blättchen aus Alkohol.

0.1 g Sbst. verbrauchten 5.05 ccm ¹/₁₀-n. Natronlauge.

C₁₁H₁₆NCl. Ber. Cl 17.94. Gef. Cl 17.91.

Sulfat: Aus der ätherischen Lösung von 1.61 g Anilino-cyclopentan und 0.58 g konz. Schwefelsäure. Farblose Blättchen aus absol. Alkohol. Stark hygroskopisch.

0.2 g Sbst. verbrauchten 9.5 ccm ¹/₁₀-n. Natronlauge.

C₂₂H₃₂N₂SO₄. Ber. SO₄ 22.85. Gef. SO₄ 22.82.

Bioxalat: Aus 1.61 g Anilino-cyclopentan und 0.9 g Oxalsäure in 15 ccm Wasser. Farblose Prismen aus 50-proz. Alkohol; Schmp. 159°.

0.1 g Sbst. verbrauchten 7.95 ccm ¹/₁₀-n. Natronlauge.

C₁₃H₁₇O₄N. Ber. [COOH]₂ 35.83. Gef. [COOH]₂ 35.78.

¹⁷⁾ C. 1903, II 197.

N-Acetyl-anilino-cyclopentan: 4.03 g Anilino-cyclopentan wurden mit 1.26 g Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser eingegossen, wobei das ausgeschiedene Öl nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 96°.

Die Acetyl-Bestimmung erfolgte durch Verseifung mit $\frac{1}{2}$ -*n*. alkohol. Kalilauge unter Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure nach Benedikt und Ulzer¹⁸⁾.

1.1240 g Stbst. verbrauchten 55.5 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Kalilauge.

$C_{13}H_{17}ON$. Ber. $CH_3.CO$ 21.18. Gef. $CH_3.CO$ 21.24.

17. Mit *o*-Toluidin: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit 21.42 g *o*-Toluidin am Rückflußkühler gekocht, beim Erkalten erstarrte der Kolben-Inhalt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie beim Anilino-cyclopentan. Ausbeute: 10.4 g oder 60% an *o*-Toluidino-cyclopentan. Farbloses Öl von aromatischem Geruch; Sdp.₁₂ 142.5–143.5°. Gesamtumsetzung: 83.86%. Cyclopenten-Bildung: 15.18% bei einem Verbrauch von 30.36 ccm *n*-Brom-Lösung.

0.1802 g Stbst.: 0.5424 g CO_2 , 0.1593 g H_2O . — 0.2471 g Stbst.: 17.5 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1607 g Stbst. in 16.8 g Benzol: $\Delta = 0.285^0$.

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.22, H 9.79, N 7.99, Mol.-Gew. 175.15.

Gef. „ 82.09, „ 9.89, „ 8.08, „ 17.12.

Chlorhydrat: Aus der ätherischen Lösung von *o*-Toluidino-cyclopentan mit Salzsäure-Gas. Farblose Nadeln aus absol. Alkohol.

0.2 g Stbst. verbrauchten 9.45 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge.

$C_{12}H_{18}NCl$. Ber. Cl 16.76. Gef. Cl 16.75.

Sulfat: Aus der ätherischen Lösung von 1.75 g *o*-Toluidino-cyclopentan mit 0.56 g konz. Schwefelsäure. Farblose Blättchen aus absol. Alkohol, stark hygroskopisch.

0.2 g Stbst. verbrauchten 8.89 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge.

$C_{22}H_{36}N_2SO_4$. Ber. SO_4 21.42. Gef. SO_4 21.35.

N-Acetyl-*o*-toluidino-cyclopentan: Dargestellt wie vorher beim Acetyl-anilino-cyclopentan mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat. Aus Ligroin mit Tierkohle monokline Tafeln vom Schmp. 61°.

1 g Stbst. verbrauchten 9.15 ccm $\frac{1}{2}$ -*n*. Kalilauge.

$C_{14}H_{19}ON$. Ber. $CH_3.CO$ 19.81. Gef. $CH_3.CO$ 19.75.

18. Mit 1.3.4-Xylidin: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit 24.24 g Xylidin am Rückflußkühler etwa 3 Min. gekocht. Das erkaltete Reaktions-Gemisch wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und wie vorher beschrieben behandelt. Ausbeute: 11 g oder 58.1% 1.3.4-Xylidino-cyclopentan. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 150–151°. Gesamtumsetzung: 63.68%. Cyclopenten-Bildung: 16.71%.

0.3012 g Stbst.: 0.9099 g CO_2 , 0.2729 g H_2O . — 0.1788 g Stbst.: 11.45 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1463 g Stbst. in 14.89 g Benzol: $\Delta = 0.247^0$.

$C_{13}H_{19}N$. Ber. C 82.47, H 10.12, N 7.41, Mol.-Gew. 189.16.

Gef. „ 82.39, „ 10.14, „ 7.34, „ 201.65.

Bioxalat: 1.89 g Xylidino-cyclopentan wurden mit 1.26 g Oxalsäure in 20 ccm Wasser durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und die Lösung im Vakuum eingedunstet, wobei sich das Xylidino-cyclopentan-Bioxalat ausschied. Farblose Tafeln vom Schmp. 134° (aus Methylalkohol).

0.1 g Stbst. verbrauchten 7.15 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge.

$C_{15}H_{21}O_4N$. Ber. $[COOH]_2$ 32.24. Gef. $[COOH]_2$ 32.18.

¹⁸⁾ Monatsh. Chem. 8, 41 [1887].

19. Mit *p*-Phenetidin: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit 27.44 g *p*-Phenetidin $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten erstarrte Kolben-Inhalt wurde wie beim Anilino-cyclopentan aufgearbeitet. Ausbeute an *p*-Phenetidino-cyclopentan: 11.7 g oder 57.25 %. Sdp.₁₂ 179.5—180.5°. Gesamtumsetzung: 84.62 %. Cyclopenten-Bildung: 17.51 %.

0.2204 g Sbst.: 0.6137 g CO₂, 0.1839 g H₂O. — 0.2774 g Sbst.: 16.5 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1154 g Sbst. in 17.81 g Benzol: $\Delta = 0.156^{\circ}$.

C₁₃H₁₉ON. Ber. C 76.04, H 9.3, N 6.83, Mol.-Gew. 205.16.

Gef. „ 75.94, „ 9.34, „ 6.74, „ 211.84.

20. Mit β -Naphthylamin: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit 28.62 g β -Naphthylamin am Rückflußkühler auf dem Ölbad auf 160° erhitzt. Das abdestillierte Cyclopenten ergab eine Ausbeute von 16.4 %. Nach dem Erkalten wurde der feste, braune Rückstand mehrmals mit Wasser zur Entfernung des unveränderten β -Naphthylamins ausgekocht, der Rückstand getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 177°. Ausbeute an Cyclopentyl- β -naphthyl-amin: 8.3 g oder 39.2 %. Die Lösungen des Cyclopentyl- β -naphthyl-amins in organischen Lösungsmitteln fluorescieren intensiv blaurot.

Zur Titration der wäßrigen Lösung übersättigten wir dieselbe mit Kalilauge und nahmen dann das ausgeschiedene β -Naphthylamin mit Äther auf. 25 ccm der so vom β -Naphthylamin befreiten Lösung verbrauchten nach Ansäuern mit Salpetersäure 41.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung, was einer Gesamtumsetzung von 83.6 % entsprach.

0.1148 g Sbst.: 0.3581 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 753 mm).

C₁₅H₁₇N. Ber. C 85.25, H 8.12, N 6.63. Gef. C 85.07, H 8.23, N 6.69.

21. Mit Piperidin: 14.89 g Cyclopentylbromid wurden mit 17.02 g Piperidin am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei der Kolben-Inhalt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Aufarbeitung geschah wie vorher erwähnt. Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung ergab bei der Destillation im Vakuum 4.6 g oder 30 % Piperidino-cyclopentan vom Sdp.₁₂ 86.5—87°. Farblose, stark basische Flüssigkeit von piperidin-ähnlichem Geruch. Gesamtumsetzung: 56.88 % bei einem Verbrauch von 28.44 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der auf 500 ccm aufgefüllten wäßrigen Lösung. Die Cyclopenten-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff verbrauchte 38.92 ccm *n*-Brom-Lösung, was einer Bildung von 19.46 % Cyclopenten entsprach.

0.1218 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.1357 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 758 mm). — 0.1024 g Sbst. in 15.74 g Benzol: $\Delta = 0.201^{\circ}$.

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.35, H 12.5, N 9.15, Mol.-Gew. 153.16.

Gef. „ 78.1, „ 12.47, „ 9.11, „ 165.1.

Chlorhydrat: Aus der ätherischen Lösung mit Salzsäure-Gas. Farblose, hygroskopische Blättchen aus absol. Alkohol.

0.1 g Sbst.: 0.0755 g AgCl.

C₁₀H₂₀NCl. Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 18.68.

Sulfat: Aus der ätherischen Lösung von 1.53 g Piperidino-cyclopentan mit 0.58 g konz. Schwefelsäure. Farblose, hygroskopische Blättchen aus absol. Alkohol.

0.2 g Sbst.: 0.1141 g BaSO₄ (nach Carius).

C₂₀H₄₀N₂SO₄. Ber. SO₄ 23.76. Gef. SO₄ 23.47.

Bioxalat: 0.77 g Piperidino-cyclopentan wurden mit 0.63 g Oxalsäure in 10 ccm Wasser unter Erwärmen in Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisierte das Piperidino-cyclopentan-Bioxalat aus. Farblose Krystalle vom Schmp. 186.5° (aus Wasser).

0.1 g Sbst. verbrauchten 4.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlange.

$C_{12}H_{21}O_4N$. Ber. $[COOH]_2$ 37.02. Gef. $[COOH]_2$ 36.9.

II. Umsetzungen von Cyclohexylbromid.

1. Mit Wasser und Kaliumcarbonat: 32.6 g Brom-cyclohexan wurden mit 40 g Kaliumcarbonat und 100 ccm Wasser 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Äthers der ölige Rückstand fraktioniert, wobei zunächst das Cyclohexen mit dem Sdp. 83–84° überging und in Tetrachlorkohlenstoff aufgefangen wurde. Die Lösung von Cyclohexen in Tetrachlorkohlenstoff wurde, wie beim Cyclopentylbromid beschrieben, mit $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung titriert; verbraucht wurden 99.61 ccm Brom-Lösung, was einer Abspaltung von 8.3% entsprach. Nach dem Abdestillieren des Cyclohexens blieb ein Öl vom Sdp.₁₅ 66–67° zurück, war also unverändertes Brom-cyclohexan. Cyclohexanol konnte nicht festgestellt werden. Die Gesamtumsetzung wurde bestimmt, wie beim Cyclopentylbromid beschrieben, indem wir die wäßrige Lösung nach Ansäuern mit Salpetersäure auf 500 ccm auffüllten und 50 ccm dieser Lösung nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung titrierten. Verbrauch: 20.12 ccm oder Gesamtumsetzung 10.06%.

2. Mit Natriumacetat: Nach dem Verfahren von Rosenmund und Harms¹⁹⁾ erhitzen wir 32.6 g Cyclohexylbromid mit 24 g Natriumacetat, 2 g Calciumcarbonat, 2 g Kupferacetat, 40 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol 24 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. Verbrauch wurden 104.32 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung, was einer Ausbeute von 8.69 g an Cyclohexen entsprach. Nach Abdestillieren des Äthers gewannen wir durch Destillation des rückständigen Öles nur unverändertes Cyclohexylbromid zurück. Die Titration von 50 ccm der wäßrigen Lösung mit 21.03 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung ergab eine Gesamtumsetzung von 10.5%. Cyclohexanol konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Mit metallischem Natrium: Nach der Methode von Würtz kochten wir 32.6 g Brom-cyclohexan in 50 ccm Äther mit 4.6 g metallischem Natrium 8 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Cyclohexen abdestilliert und durch Titration mit 98.04 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung in einer Ausbeute von 8.17% festgestellt. Um die letzten Reste von Natrium zu zerstören, versetzten wir den öligen Rückstand zunächst mit feuchtem Äther und dann mit Wasser. Nach Abdestillieren des Äthers fraktionierten wir den öligen Rückstand im Vakuum und erhielten wiederum nur Cyclohexylbromid zurück. Bei der Titration der wäßrigen Lösung mit 24.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung ermittelten wir eine Gesamtumsetzung von 12.6%.

4. Mit Kaliumphenolat: 32.6 g Brom-cyclohexan wurden mit einer Lösung von 11.23 g Ätzkali und 18.82 g Phenol in 100 g absol. Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Cyclohexen-Bildung betrug

¹⁹⁾ B. 53, 2232 [1920].

bei einem Verbrauch von 105.48 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung 8.79%. Die Aufarbeitung geschah, wie beim Cyclopentylbromid beschrieben. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Verbrauch von 25.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung 12.6%. Cyclohexyl-phenyl-äther konnte nicht nachgewiesen werden.

5. Mit Kaliumsulfhydrat: 16.3 g Brom-cyclohexan wurden mit einer Lösung von 5.6 g Ätzkali in 60 ccm absol. Alkohol, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand fraktioniert, wobei zunächst das gebildete Cyclohexen überging; seine Menge betrug 4.64% bei einem Verbrauch von 27.23 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung. Das nach Abdestillieren des Cyclohexens verbliebene Öl wurde mit verd. Natronlauge behandelt, wobei das gebildete Cyclohexylmercaptan in Lösung ging, während das nicht in Reaktion getretene Cyclohexylbromid ungelöst blieb. Letzteres wurde durch Ausschütteln mit Äther aus der alkalischen Lösung entfernt, die alkalische Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das ausgefallene Öl mit Äther aufgenommen. Bei der Destillation des nach Abdestillieren des Äthers zurückgebliebenen Öles erhielten wir 0.4 g oder 3.28% Cyclohexylmercaptan vom Sdp. 158–160°, was mit dem von Borsche und Lange²⁰⁾ gefundenen Siedepunkt übereinstimmte. Die Gesamtumsetzung betrug 9.14% bei einem Verbrauch von 9.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

6. Mit Kaliumsulfid: 32.6 g Brom-cyclohexan wurden mit einer Lösung von 11.2 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm absol. Alkohol, die wie beim Cyclopentylbromid mit Schwefelwasserstoff behandelt war, 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. Aus dem Verbrauch von 61.43 ccm Brom-Lösung ermittelten wir 5.12% Cyclohexen. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Verbrauch von 16.95 ccm Silbernitrat-Lösung 8.47%. Di-cyclohexyl-sulfid konnte nicht nachgewiesen werden.

7. Mit β -Naphthylamin: 24.45 g Cyclohexylbromid wurden mit 42.9 g β -Naphthylamin 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Dann destillierten wir das Cyclohexen bei 83–84° ab, dessen Menge sich bei der Titration mit 90.36 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung zu 10.04% ergab. Der verbliebene Rückstand wurde nach Zusatz von verd. Natronlauge mit Äther aufgenommen. Beim vorsichtigen Abdunsten der ätherischen Lösung schied sich zunächst fast reines *N*-Cyclohexyl- β -naphthylamin ab, das erheblich schwerer in Äther löslich ist als β -Naphthylamin. Ausbeute: 2.03 g oder 6.02%. Glänzende Blättchen vom Schmp. 168°. Die Gesamtumsetzung betrug 18.63% bei einem Verbrauch von 27.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

0.1139 g Sbst.: 0.3554 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 754 mm). — 0.0152 g Sbst. in 0.132 g Campher: Δ = 20.7° (Rast).

C₁₆H₁₉N. Ber. C 85.33, H 8.44, N 6.22, Mol.-Gew. 225.15.

Gef. „ 85.1, „ 8.39, „ 6.37, „ 222.52.

III. Umsetzungen von 1-Methyl-3-brom-cyclohexan.

1. Mit Wasser und Kaliumcarbonat: 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan wurden mit 30 g Kaliumcarbonat in 75 ccm Wasser 24 Stdn. am Rück-

²⁰⁾ B. 39, 393 [1906].

flußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Die Fraktionierung des öligen Rückstandes ergab zunächst das gebildete Methyl-cyclohexen vom Sdp. 103–105°. Es wurde in der üblichen Weise mit $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung titriert. 68.46 ccm Brom-Lösung ergaben 11.41% Methyl-cyclohexen. Bei der Destillation des nach Gewinnung des Methyl-cyclohexens verbliebenen Öles erhielten wir 0.17 g oder 14.9% 3-Methyl-cyclohexanol. Die Gesamtumsetzung ergab bei einem Verbrauch von 38.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten und mit Salpetersäure angesäuerten wäßrigen Lösung 38.98%.

2. Mit Natriumacetat: Nach dem Verfahren von Rosenmund und Harms (l. c.) kochten wir 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan mit 20 g Natriumacetat, 2 g Calciumcarbonat und 2 g Kupferacetat mit 60 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. Wir erhielten 0.14 g oder 12.27% 3-Methyl-cyclohexanol neben einer geringen Menge Methyl-cyclohexanol-acetat. Das abdestillierte Methyl-cyclohexen verbrauchte 55.92 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung, betrug also 9.32%. Die Gesamtumsetzung betrug 37.1%.

3. Mit metallischem Natrium: Nach der Würtzschen Methode wurden 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan mit 2.3 g metallischem Natrium in 50 ccm Äther 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise wie vorher. Das abdestillierte Methyl-cyclohexen betrug bei einem Verbrauch von 137.76 ccm Brom-Lösung 22.96%. Gesamtumsetzung: 79.2%. Die Destillation des öligen Rückstandes der ätherischen Lösung ergab 8.34 g oder 42.95% 3,3'-Dimethyl-dicyclohexyl vom Sdp. 264–165°. Er stimmte also mit dem von Kursanoff²¹⁾ und Tschitschibabin²²⁾ angegebenen Siedepunkt überein.

4. Mit Natrium-benzylalkohol: 17.7 g Methyl-cyclohexylbromid wurden mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 25 ccm Benzylalkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Methyl-cyclohexens, dessen Ausbeute bei einem Verbrauch von 93.06 ccm Brom-Lösung 15.51% betrug, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers ergab die Destillation 2.76 g oder 13.52% [3 - Methyl - cyclohexyl] - benzyl - äther vom Sdp.₅₀ 186.5–187.5°; letzterer stimmte mit dem von Senderens und Aboulenc²³⁾ angegebenen überein. Die Gesamtumsetzung betrug 54.49%.

5. Mit Kaliumphenolat: 5.61 g Kaliumhydroxyd wurden mit 9.41 g Phenol in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols und des Methyl-cyclohexens wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der ölige Rückstand des Äther-Auszuges lieferte, neben unverändertem Methyl-cyclohexylbromid, ein farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 132–134°. Ausbeute an [3-Methyl-cyclohexyl]-phenyl-äther: 3.65 g oder 19.2%. Die Gesamtumsetzung betrug 54.67%. 20.38% Methyl-cyclohexen hatten sich bei einem Verbrauch von 122.28 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung gebildet.

0.1841 g Sbst.: 0.5548 g CO₂, 0.1537 g H₂O. — 0.2112 g Sbst. in 19.54 g Benzol: $\Delta = 0.295^\circ$.
C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.04, H 9.54, Mol.-Gew. 190.14. Gef. C 82.19, H 9.34, Mol.-Gew. 186.9.

²¹⁾ C. 1902, I 1278.

²²⁾ B. 37, 853 [1904].

²³⁾ C. 1927, I 273.

6. Mit Silberbenzoat: 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan wurden mit 23.89 g Silberbenzoat in 50 g Glykol 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Menge des aus dem Reaktionsgemisch abdestillierten Methyl-cyclohexens betrug 35.13 % bei einem Verbrauch von 210.79 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert und das ungelöst gebliebene Silberbromid und Silberbenzoat abgenutscht. Die Menge des Silberbromids, das durch mehrmaliges Auskochen mit salpetersäure-haltigem Wasser von dem Silberbenzoat befreit wurde, betrug 16.11 g, was einer Gesamtumsetzung von 85.78 % entsprach. Das nach Abdestillieren des Äthers hinterbliebene braune Öl wurde im Vakuum fraktioniert und ergab, neben unverändertem Methyl-cyclohexylbromid, 7.8 g oder 35.92 % 3-Methyl-cyclohexylbenzoat als farblose Flüssigkeit von ester-artigem Geruch.

0.1941 g Sbst.: 0.5505 g CO₂, 0.1415 g H₂O. — 0.2169 g Sbst. in 17.41 g Benzol: $\Delta = 0.297^{\circ}$.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77.01, H 8.32, Mol.-Gew. 218.14. Gef. C 77.35, H 8.16, Mol.-Gew. 213.93.

7. Mit Kaliumsulphydrat: 17.7 g Methyl-cyclohexylbromid wurden mit einer Lösung von 5.61 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm absol. Alkohol, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers und des gebildeten Methyl-cyclohexens, dessen Ausbeute bei einem Verbrauch von 74.7 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung 12.45 % betrug, wurde der ölige Rückstand mit Natronlauge behandelt und das ungelöst gebliebene Methyl-brom-cyclohexan ausgeäthert. Nach Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure nahmen wir das ausgeschiedene 3-Methyl-cyclohexylmercaptan mit Äther auf. Es zeigte den von Borsche und Lange²⁴⁾ angegebenen Sdp. von 172—174°. Ausbeute: 2.79 g oder 21.43 %. Gesamtumsetzung: 49.72 %.

8. Mit Kaliumsulfid: 17.7 g Methyl-cyclohexylbromid wurden mit einer Lösung von 5.61 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm absol. Alkohol, die wie beim Cyclopentylbromid mit Schwefelwasserstoff behandelt war, 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. 10.22 % Methyl-cyclohexen hatten sich bei einem Verbrauch von 61.32 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung gebildet. Die Gesamtumsetzung betrug 36.01 %. Bei der Destillation des öligen Rückstandes erhielten wir, neben unverändertem Methyl-cyclohexylbromid, 4.14 g oder 18.3 % 3,3'-Dimethyl-dicyclohexylsulfid vom Sdp.₁₁ 165—168°.

0.1933 g Sbst.: 0.2042 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₄H₂₆S. Ber. S 14.3. Gef. S 14.5.

9. Mit Natriummercaptid: 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan kochten wir mit 8.41 g Natriummercaptid in 50 ccm Amylalkohol 10 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Abdestillieren des Methyl-cyclohexens, dessen Menge bei einem Verbrauch von 92.04 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung 15.34 % betrug, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers erhielten wir, neben unverändertem Methyl-cyclo-

²⁴⁾ B. 40, 2221 [1907].

hexylbromid, 4 g oder 25.28% [3-Methyl-cyclohexyl]-äthyl-sulfid. Farbloses Öl vom Geruche der Thio-äther. Gesamtumsetzung: 67.31%.

0.1887 g Sbst.: 0.2763 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.2053 g Sbst. in 21.17 g Benzol: $\Delta = 0.310^0$.

C₉H₁₈S. Ber. S 20.27, Mol.-Gew. 158.21. Gef. S 20.11, Mol.-Gew. 159.54.

10. Mit Anilin: 17.7 g Methyl-cyclohexylbromid kochten wir mit 18.61 g Anilin 1 Stde. am Rückflußkühler. Die Aufarbeitung geschah, wie beim Cyclopentylbromid beschrieben. Bei der Destillation des öligen Rückstandes aus der ätherischen Lösung erhielten wir, neben unverändertem Methyl-cyclohexylbromid und etwas nicht umgesetztem Anilin, 7.46 g oder 39.44% 1-Methyl-3-anilino-cyclohexan vom Sdp.₁₁ 151—152.5°. Farbloses Öl von anilin-ähnlichem Geruch. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Verbrauch von 72.71 ccm ¹/₁₀-n. Silbernitrat-Lösung auf 25 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten wäßrigen Lösung 72.71%. In einem besonderen Versuche wurde das gebildete Methyl-cyclohexen bestimmt, indem das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Salzsäure mehrmals behandelt, um das Anilin und das gebildete Methyl-anilino-cyclohexan zu entfernen. Nunmehr konnten wir das Methyl-cyclohexen nach Abdestillieren des Äthers bestimmen. Ausbeute: 10.23% bei einem Verbrauch von 61.38 ccm ¹/₃-n. Brom-Lösung.

0.1615 g Sbst.: 0.4874 g CO₂, 0.1481 g H₂O. — 0.2103 g Sbst.: 14.41 ccm N (20°, 737 mm). — 0.4285 g Sbst. in 14.81 g Benzol: $\Delta = 0.774^0$.

C₁₃H₁₅N. Ber. C 82.47, H 10.12, N 7.41, Mol.-Gew. 189.16.

Gef. „ 82.31, „ 10.26, „ 7.48, „ 190.63.

11. Mit *o*-Toluidin: 17.7 g Methyl-cyclohexylbromid wurden mit 21.42 g *o*-Toluidin 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. Methyl-cyclohexen-Bildung 19.71% bei einem Verbrauch von 118.26 ccm ¹/₃-n. Brom-Lösung. Die Vakuum-Destillation des öligen Rückstandes aus der ätherischen Lösung ergab 6.98 g oder 34.36% 1-Methyl-3-*o*-toluidino-cyclohexan vom Sdp.₁₂ 161.5—162°. Gesamtumsetzung 77.86%.

0.1702 g Sbst.: 0.5159 g CO₂, 0.1602 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 12.41 ccm N (19°, 751 mm). — 0.2071 g Sbst. in 25.72 g Benzol: $\Delta = 0.196^0$.

C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.7, H 10.42, N 6.9, Mol.-Gew. 203.18.

Gef. „ 82.67, „ 10.53, „ 6.96, „ 209.52.

12. Mit 1.3.4-Xylidin: 17.7 g Methyl-cyclohexylbromid wurden mit 24.24 g 1.3.4-Xylidin 1 Stde. gekocht. Aufarbeitung wie vorher. 14.44% Methyl-cyclohexen hatten sich bei einem Verbrauch von 86.64 ccm ¹/₃-n. Brom-Lösung gebildet. Ausbeute an *N*-[3'-Methyl-cyclohexyl]-1.3.4-xylidin: 6.76 g oder 31.12%. Farbloses Öl von aromatischem Geruch. Sdp.₁₁ 170—172.5°. Die Gesamtumsetzung betrug 78.53%.

0.2590 g Sbst.: 0.7876 g CO₂, 0.2460 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 10.18 ccm N (21°, 773 mm). — 0.2795 g Sbst. in 26.61 g Benzol: $\Delta = 0.250^0$.

C₁₆H₂₃N. Ber. C 82.88, H 10.67, N 6.46, Mol.-Gew. 217.19.

Gef. „ 82.94, „ 10.63, „ 6.34, „ 214.28.

13. Mit *p*-Phenetidin: 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan wurden mit 27.44 g *p*-Phenetidin 1 Stde. gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. 19.68% Methyl-cyclohexen wurden bei einem Verbrauch von 118.08 ccm

$\frac{1}{3}$ -*n*. Brom-Lösung festgestellt. Bei der Vakuum-Destillation erhielten wir, neben unverändertem Methyl-brom-cyclohexan und *p*-Phenetidin, 8.65 g oder 37.09% 1-Methyl-3-*p*-phenetidino-cyclohexan. Gelbliches Öl. Sdp.₁₁ 194–196°. Die Gesamtumsetzung betrug 82.37%.

0.1871 g Stbst.: 0.5279 g CO₂, 0.1642 g H₂O. — 0.1549 g Stbst.: 8.54 ccm N (22°, 762 mm). — 0.4491 g Stbst. in 21.96 g Benzol: $\Delta = 0.452^\circ$.

C₁₃H₂₃ON. Ber. C 77.19, H 9.94, N 6.01, Mol.-Gew. 233.19.

Gef. „ 76.95, „ 9.82, „ 6.23, „ 230.75.

14. Mit β -Naphthylamin: 17.7 g Methyl-cyclohexylbromid erhitzen wir mit 28.62 g β -Naphthylamin 1 Stde. auf ca. 180°. Das abdestillierte Methyl-cyclohexen ergab bei einem Verbrauch von 155.6 ccm $\frac{1}{3}$ -*n*. Brom-Lösung eine Menge von 25.95%. Der restliche Kolben-Inhalt wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und der hierbei verbliebene Rückstand nach dem Trocknen aus Benzol mit Tierkohle umkrystallisiert. Wir erhielten so 8.49 g oder 35.5% *N*-[3-Methyl-cyclohexyl]- β -naphthylamin vom Schmp. 172°. Farblose, glänzende Blättchen, deren Lösungen in organ. Lösungsmitteln stark blaurot fluorescierten. Gesamtumsetzung: 87.37%.

0.2045 g Stbst.: 0.6407 g CO₂, 0.1598 g H₂O. — 0.1275 g Stbst.: 6.85 ccm N (25°, 764 mm). — 0.2560 g Stbst. in 28.19 g Benzol: $\Delta = 0.187^\circ$.

C₁₇H₂₁N. Ber. C 85.29, H 8.85, N 5.86, Mol.-Gew. 239.17.

Gef. „ 85.45, „ 8.74, „ 6.03, „ 247.67.

16. Mit Piperidin: 17.7 g Methyl-brom-cyclohexan kochten wir mit 17.02 g Piperidin am Rückflußkühler. Die Aufarbeitung geschah wie bei der Umsetzung mit Anilin. 20.34% Methyl-cyclohexen wurden durch einen Verbrauch von 122 ccm $\frac{1}{3}$ -*n*. Brom-Lösung festgestellt. Die Vakuum-Destillation des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Öles ergab, neben unverändertem Methyl-brom-cyclohexan und Piperidin, 4.37 g oder 24.12% 1-Methyl-3-piperidino-cyclohexan vom Sdp.₁₃ 114–115°. Farbloses Öl von piperidin-ähnlichem Geruch. Gesamtumsetzung: 50.51%.

0.2094 g Stbst.: 0.6110 g CO₂, 0.2369 g H₂O. — 0.1934 g Stbst.: 13.12 ccm N (21°, 768 mm). — 0.2383 g Stbst. in 23.95 g Benzol: $\Delta = 0.276^\circ$.

C₁₂H₂₃N. Ber. C 79.47, H 12.79, N 7.73, Mol.-Gew. 181.19.

Gef. „ 79.58, „ 12.66, „ 7.77, „ 183.85.

IV. Umsetzungen von Cycloheptylbromid.

1. Mit Wasser und Kaliumcarbonat: 8.85 g Brom-cycloheptan wurden mit 20 g Kaliumcarbonat und 50 ccm Wasser 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. Die Cyclohepten-Bestimmung ergab bei einem Verbrauch von 50 ccm $\frac{1}{3}$ -*n*. Brom-Lösung 16.67% Cyclohepten. Da das entstandene Cycloheptanol gegenüber dem Cycloheptylbromid nur einen geringen Unterschied im Siedepunkt zeigte, konnte eine Trennung beider durch Fraktionierung nicht erreicht werden; es wurde daher der nach Abdestillieren des Cycloheptens verbliebene ölige Rückstand mit Essigsäure-anhydrid erhitzt. Es gelang so, 0.97 g Suberylacetat vom Sdp.₁₂ 87° zu gewinnen, was einer Ausbeute von 0.71 g oder 12.45% Suberol gleichkam. Gesamtumsetzung, in der üblichen Weise ermittelt, ergab 35.2% bei einem Verbrauch von 17.6 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Silbernitrat-Lösung auf 50 ccm der mit Salpetersäure angesäuerten und auf 500 ccm aufgefüllten wäßrigen Lösung.

2. Mit Natriumacetat: Nach dem Verfahren von Rosenmund und Harms (l. c.) wurden 8.85 g Brom-cycloheptan mit 12 g Natriumacetat, 1 g Calciumcarbonat und 1 g Kupferacetat mit 20 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol 24 Std. gekocht. Aufarbeitung wie vorher. 37.3 ccm Brom-Lösung entsprachen einer Bildung von 12.43% Cyclohepten. Die Menge des erhaltenen Suberylacetates betrug 1.08 g oder 13.86% Suberol. Es wurde eine Gesamtumsetzung von 35.2% bei einem Verbrauch von 17.6 ccm Silbernitrat-Lösung festgestellt.

3. Mit metallischem Natrium: Nach der Würtzschen Reaktion wurden 8.85 g Brom-cycloheptan mit 1.5 g metall. Natrium in 30 ccm Äther 8 Std. am Rückflußkühler gekocht. 51.4 ccm Brom-Lösung ergaben eine Cyclohepten-Bildung von 17.13%. Aufarbeitung wie beim Methyl-cyclohexylbromid. Ausbeute: 2.1 g oder 43.4% Dicycloheptyl vom Sdp. 290–291°, der mit dem von Markownikoff und Jakub²⁵⁾ übereinstimmte. Gesamtumsetzung: 71.6%.

4. Mit Silberacetat: 8.85 g Brom-cycloheptan wurden mit 8.35 g Silberacetat in 20 ccm absol. Alkohol 24 Std. am Rückflußkühler gekocht. Die Cyclohepten-Bildung betrug 23.4% bei einem Verbrauch von 70.2 ccm Brom-Lösung. Aufarbeitung wie bei der Umsetzung von Methyl-cyclohexylbromid mit Silberbenzoat. 7.21 g Silberbromid entsprachen einer Gesamtumsetzung von 76.82%. Ausbeute an Suberylacetat: 2.3 g oder 29.81%. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 87°.

0.2490 g Sbst.: 0.7500 g CO₂, 0.2336 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.33. Gef. C 69.43, H 10.5.

5. Mit Kaliumphenolat: 6.6 g festes Kaliumphenolat wurden mit 8.85 g Cycloheptylbromid in einer Lösung von 30 g absol. Alkohol 2 Std. am Rückflußkühler gekocht. Aufarbeitung wie beim Methyl-cyclohexylbromid beschrieben. 58 ccm Brom-Lösung ergaben eine Cyclohepten-Bildung von 19.34%. Bei einem Verbrauch von 26.21 ccm Silbernitrat-Lösung wurde eine Gesamtumsetzung von 52.42% festgestellt. Die Fraktionierung des öligen Rückstandes im Vakuum ergab, neben unverändertem Brom-cycloheptan, ein farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 143–144°. Ausbeute an Cycloheptyl-phenyl-äther: 2.35 g oder 24.75%.

0.1687 g Sbst.: 0.5086 g CO₂, 0.1440 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.04, H 9.54. Gef. C 82.2, H 9.55.

6. Mit Kaliumsulfhydrat: 8.85 g Brom-cycloheptan wurden mit einer Lösung von 2.8 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm absol. Alkohol, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie beim Methyl-cyclohexylbromid. Die Cyclohepten-Bildung betrug 16.86%; verbraucht wurden 50.58 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung. Die Menge des aus der alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure ausgeschiedenen und im Vakuum destillierten Cycloheptylmercaptans betrug 1.87 g oder 28.77%. Unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 74°. Gesamtumsetzung: 55.62%.

0.1628 g Sbst.: 0.2917 g BaSO₄ (nach Carius).

C₇H₁₄S. Ber. S 24.62. Gef. S 24.61.

²⁵⁾ C. 1903, I 568.

7. Mit Kaliumsulfid: 8.85 g Brom-cycloheptan wurden mit einer Lösung von 2.8 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm absol. Alkohol, die mit Schwefelwasserstoff behandelt war, 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie beim Cyclopentylbromid. 38.34 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung ergaben eine Cyclohepten-Bildung von 12.78%. Die Gesamtumsetzung betrug 73.9%. Bei der Destillation des öligen Rückstandes erhielten wir 2.65 g oder 46.87% Di-cycloheptyl-sulfid. Schwach gelb gefärbtes Öl vom Sdp.₁₁ 174°.

0.1921 g Sbst.: 0.2016 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₄H₂₈S. Ber. S 14.3. Gef. S 14.41.

8. Mit Anilin: 8.85 g Brom-cycloheptan wurden mit 9.3 g Anilin 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie beim Cyclopentylbromid. Es hatten sich 9.16% Cyclohepten gebildet bei einem Verbrauch von 27.47 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung. Die Gesamtumsetzung betrug 60.9%. Die Destillation des öligen Rückstandes ergab, neben unverändertem Cycloheptylbromid und Anilin, 2.95 g oder 31.2% Anilino-cycloheptan. Farblose, anilin-ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 156 bis 157°.

0.0907 g Sbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 8.08 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₃H₁₉N. Ber. C 82.47, H 10.12, N 7.41. Gef. C 82.21, H 10.34, N 7.67.

9. Mit o-Toluidin: 8.85 g Brom-cycloheptan wurden mit 10.7 g o-Toluidin 1 Stde. gekocht. Aufarbeitung wie vorher. Wir ermittelten durch Titration mit 49.74 ccm Brom-Lösung eine Cyclohepten-Bildung von 16.58%. Gesamtumsetzung: 63.1%. Das zurückgebliebene Öl ergab bei der Destillation im Vakuum 2.68 g oder 26.38% o-Toluidino-cycloheptan vom Sdp.₁₁ 169–170°. Farblose Flüssigkeit von amin-ähnlichem Geruch.

0.1065 g Sbst.: 0.3238 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 6.57 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.7, H 10.42, N 6.9. Gef. C 82.9, H 10.51, N 7.05.

10. Mit β-Naphthylamin: 4.43 g Brom-cycloheptan wurden mit 7.15 g β-Naphthylamin 1 Stde. gekocht. Aufarbeitung wie vorher. Durch Titration mit 28.7 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Brom-Lösung ermittelten wir eine Cyclohepten-Bildung von 19.2%. Gesamtumsetzung: 73.4%. Nach Abdestillieren des Äthers lösten wir den krystallinischen Rückstand in heißem Benzol auf. Beim Erkalten schied sich zunächst das schwerer lösliche β-Naphthylamino-cycloheptan aus. Durch mehrmaliges Umlösen aus heißem Benzol konnte eine völlige Trennung des β-Naphthylamino-cycloheptans vom β-Naphthylamin erreicht werden. Ausbeute: 2.4 g oder 35%. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 170–171°.

0.1050 g Sbst.: 0.3287 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.1033 g Sbst.: 5.3 ccm N (24°, 761 mm). — 0.014 g Sbst. in 0.1504 g Campher: Δ = 15.7° (nach Rast).

C₁₇H₂₁N. Ber. C 85.29, H 8.85, N 5.86, Mol.-Gew. 239.18.

Gef. „ 85.37, „ 8.96, „ 5.9, „ 237.2.

11. Mit Piperidin: 8.85 g Brom-cycloheptan wurden mit 8.5 g Piperidin 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Aufarbeitung wie beim Cyclopentylbromid. Cyclohepten-Abspaltung: 20.03% bei einem Verbrauch

von 60.09 ccm Brom-Lösung. Gesamtumsetzung: 52.12 %. Die Destillation des öligen Rückstandes im Vakuum lieferte, neben unverändertem Bromcycloheptan, 2.33 g oder 25.71 % Piperidino-cycloheptan. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 124–125°.

0.1344 g Sbst.: 0.3926 g CO₂, 0.1552 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 6.65 ccm N (20°, 774 mm).

C₁₂H₂₃N. Ber. C 79.47, H 12.79, N 7.73. Gef. C 79.67, H 12.92, N 7.95.

491. Eugen Pacsu und Anton Löb: Über die Aceton-Verbindungen der Mercaptale einiger Monosaccharide, III.¹⁾: Neue Derivate der *d*-Galaktose.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 15. November 1929.)

In den früheren Mitteilungen ist dargetan worden, daß sich das *d*-Glucose- bzw. *d*-Mannose-benzylmercaptopal mit Aceton leicht kondensieren läßt, und daß man durch Methylierung und darauffolgende Hydrolyse der entstandenen Aceton-Mercaptale nach dem Entfernen der Mercaptan-Reste zu dem betreffenden partiell methylierten Zucker gelangen kann. Mit Hilfe dieses Verfahrens sind bisher die 4-Methyl- und 4,5,6-Trimethyl-*d*-glucose²⁾, sowie die 4-Methyl-*d*-mannose¹⁾ erhalten worden. In vorliegender Abhandlung berichten wir von unseren Versuchen, welche die Darstellung von ähnlichen Derivaten der *d*-Galaktose bezweckten und zur Gewinnung eines neuen Methylo-Zuckers, der krystallinischen 4-Methyl- α -*d*-galaktose, geführt haben.

Als Ausgangsmaterial zu den Versuchen diente das *d*-Galaktose-benzylmercaptopal, welches zunächst mit Aceton kondensiert wurde. Bei Anwendung von wasser-freiem Kupfersulfat als wasser-entziehendes Mittel wurde dabei ein Gemisch von Mono- und Diaceton-*d*-galaktose-benzylmercaptopal erhalten, aus welchem das erstere in krystallinischer Form isoliert werden konnte. Wurde dagegen die Acetonylierung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure ausgeführt, so entstand nur das Diaceton-Derivat, welches sich aber nicht in festen Zustand überführen ließ. Die letztere Verbindung wurde auch erhalten, als wir das krystallinische Monoaceton-Derivat weiter acetonylierten. Hier war es einerlei, ob zur Wasser-Abspaltung wasser-freies Kupfersulfat oder konz. Schwefelsäure verwendet wurde. Das erhaltene Diaceton-Mercaptopal, welches eine freie OH-Gruppe enthält, wurde dann mit Hilfe von Dimethylsulfat methyliert. Beim Erwärmen des dabei entstandenen Produktes in verd. Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure spalteten sich die beiden Aceton-Reste ab, und es entstand ein krystallinisches Monomethyl-*d*-galaktose-benzylmercaptopal. Die Entfernung der Mercaptan-Reste in dieser Verbindung wurde nach der bei früheren Arbeiten gut bewährten Methode des einen von uns³⁾ mit Quecksilberchlorid bewerkstelligt. Durch die Verseifung des bei diesem Abbau resultierenden Glykosids wurde ein krystallinischer Monomethyläther der *d*-Galaktose erhalten, dessen Konstitution wie folgt

¹⁾ Mitteil. II: E. Pacsu u. Ch. v. Kary, B. **62**, 2811 [1929].

²⁾ E. Pacsu, B. **58**, 1455 [1925].

³⁾ E. Pacsu, B. **58**, 509 [1925].