

Anwesenheit von 3 g Puffer). Dem Wert  $[\alpha]_D = +38.5^\circ$  (Vers. 9 mit Strychnin) steht der aus den Versuchen 8a und b (ohne Zusatz) für 16% Spaltung extrapolierte Wert  $[\alpha]_D = +35^\circ$  gegenüber. Auch in dem Chinin-Versuch (Nr. 10) hat keine nennenswerte Beeinflussung des Auswählens mehr stattgefunden; denn die Werte für  $[\alpha]_D$  bei gleichen Spaltungsgraden (6%) betragen ohne Zusatz  $+39^\circ$ , mit Chinin  $+42^\circ$ .

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Förderung unserer Untersuchungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

### 53. Heinrich Wieland und Eugen Dorrer: Einige Beobachtungen über die Einwirkung von Blausäure-Chlorwasserstoff und $\text{AlCl}_3$ auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>.

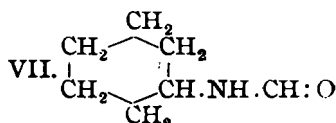
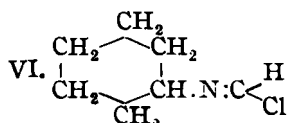
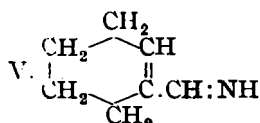
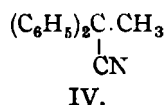
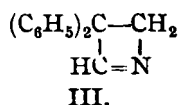
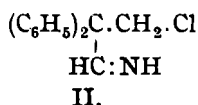
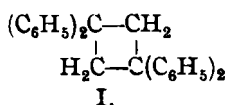
[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1929.)

Während Enole, wie Acetessigester und Acetyl-aceton, ganz im Einklang mit der Gattermannschen Synthese aromatischer Aldehyde, bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{HCl}$  Blausäure zu Aldiminen anlagern:  $\text{R.C(OH):CH.R}' \rightarrow \text{R.CO.CH(CH:NH).R}'$ , ist unseres Wissens noch nichts darüber bekannt, ob auch die olefinische Doppelbindung unter den gleichen Bedingungen Blausäure aufzunehmen vermag. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind dieser Reaktion nicht zugänglich.

Da ungesättigte Verbindungen schon durch Aluminiumchlorid allein nach verschiedenen Richtungen hin verändert werden, gelang es nur in wenigen Fällen, die Blausäure in durchsichtiger Weise zur Umsetzung zu bringen, nämlich beim Cyclohexen und beim *asymm.* Diphenyl-äthylen. Styrol entzog sich durch rascher erfolgende Polymerisation ihrem Zugriff, und auch beim Stilben haben wir anstelle des N-haltigen Additionsproduktes einen bisher nicht beschriebenen dimeren Kohlenwasserstoff erhalten. Triphenyl-äthylen ging aus dem Versuchsansatz über eine halochrome Anlagerungsverbindung mit  $\text{AlCl}_3$  unverändert hervor.

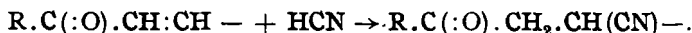
*asymm.* Diphenyl-äthylen: Etwa 30% des Kohlenwasserstoffs entziehen sich der Reaktion durch Polymerisation zu dem bereits auf anderem Wege dargestellten 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutan (I). Als Produkt



<sup>1)</sup> Diese Untersuchung schließt sich zwei früheren Arbeiten über die Durchführung der Friedel-Craftsschen Reaktion bei Verbindungen der Fettreihe an, nämlich H. Wieland u. L. Bettag, Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion, B. 55, 2246 [1922], und H. Wieland u. E. Dorrer, Die Gattermannsche Aldehyd-Synthese bei Enolen, B. 58, 818 [1925].

der Wechselwirkung zwischen der ungesättigten Verbindung und Blausäure + HCl erhält man nicht das erwartete Chlor-aldimin II, sondern das mit dem chlor-freien cyclischen Imin (III) isomere Nitril der  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-propionsäure (IV).

Es wäre irrtümlich, in der Bildung von IV das Ergebnis einer einfachen Anlagerung von Blausäure an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs anzunehmen. Blausäure lagert sich direkt an die Kohlenstoff-Doppelbindung nur an, wenn dieser eine ungesättigte Gruppe, wie  $C:O$  oder  $C:N$  benachbart steht<sup>2)</sup>. Deren Rolle könnte in unserem Fall von  $(C_6H_5)_2C-$  übernommen werden. Aber dann müßte das Nitril der  $\beta, \beta$ -Diphenyl-propionsäure entstanden sein, da in den zitierten Beispielen auf Grund einer allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit der negative Bestandteil des HCN-Moleküls, nämlich  $-C:N$ , sich in  $\beta$ -Stellung begibt:



Es ist daher so gut wie sicher, daß der Reaktionsverlauf beim Diphenyl-äthylen dem der Gattermannschen Synthese analog ist, und daß sich das intermediär auftretende Formimidchlorid unter Bildung von II anlagert, das negative Cl an  $\beta$ -heftend. II spaltet unter der Wirkung des  $AlCl_3$  spontan HCl ab, liefert aber nicht das cyclische Imin III, sondern statt seiner das isomere, wohl energie-ärmere Nitril IV.

Als drittes Produkt der Reaktion wurde das *asymm.* Diphenyl-äthan isoliert. Dabei muß durch das Aluminiumchlorid Wasserstoff übertragen worden sein. Diese Dehydrierungswirkung von  $AlCl_3$  ist zuerst von R. Scholl und Seer<sup>3)</sup> an aromatischen Ringsystemen systematisch untersucht worden. Pummerer und Binapfl<sup>4)</sup> konnten schon bei niedriger Temperatur Di-biphenylen-äthylen zu Di-biphenylen-äthan hydrieren, eine Umwandlung, der sich die hier beobachtete, schon bei 0° erfolgende, unmittelbar anschließt.

Vom Stilben aus wurde mit Blausäure und HCl eine basische Verbindung erhalten, deren genauere Charakterisierung noch aussteht. Dagegen isolierte man einen kristallisierten Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung und ähnlichem Schmp. (118–119°) wie Stilben. Er ist dimolekular und gesättigt und stellt zweifellos ein noch nicht bekanntes 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclobutan (VIII) dar. In der Literatur finden wir von dimeren Stilbenen nur einen Kohlenwasserstoff VIII.  $C_6H_5.CH-CH.C_6H_5$   
 $C_6H_5.CH-CH.C_6H_5$   
 $C_{28}H_{24}$  vom Schmp. 163°, der von Ciamician und Silber durch  $2^{1/2}$ -jährige Bestrahlung von Stilben gewonnen worden ist<sup>5)</sup>. Die Bearbeitung unseres neuen Kohlenwasserstoffs hat z. T. Dr. H. Schelz durchgeführt.

Cyclohexen: Bei der Mannigfaltigkeit der Reaktionen, die der reaktionsfähige Kohlenwasserstoff für sich allein schon mit  $AlCl_3$  und HCl eingeht, ließ sich der normale Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion mit der Gattermannschen Spezialisierung hier nicht feststellen. Weder das Imin vom Tetrahydro-benzaldehyd (V) oder dieser selbst, noch

<sup>2)</sup> Claus, A. 191, 33 [1878]; Bredt u. Kallen, A. 293, 338 [1896]; Thiele u. Meisenheimer, A. 306, 247 [1899]; Lapworth, Journ. chem. Soc. London 83, 995 [1903], 85, 1214 [1904], 97, 38 [1910].

<sup>3)</sup> A. 394, 111 [1912], 398, 82 [1913]; B. 55, 109, 118, 324, 330 [1912].

<sup>4)</sup> B. 54, 2775 [1911].

<sup>5)</sup> B. 35, 4129 [1902].

auch — in Analogie zum *asymm.* Diphenyl-äthylen — das mit V isomere Hexahydro-benzonitril ließen sich isolieren. Zu etwa 30% des Einsatzes gewann man dagegen in eigentümlicher und neuartiger Reaktion *N*-Formyl-cyclohexylamin (VII). Die acylierte Base ist natürlich nicht das direkte Reaktionsprodukt, sondern sie entsteht erst bei der Verarbeitung durch Hydrolyse aus dem Salz einer chlor-haltigen Verbindung, die selbst nicht in reiner Form zu fassen war. Die Blausäure muß hier in der Isonitril-Form an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs angelagert worden sein, entweder direkt oder als Formimidchlorid. In jedem Fall ist im Reaktionsgemisch zuerst Cyclohexyl-formimidchlorid (VI), wahrscheinlich als Chlorhydrat, enthalten. VI war durch Vakuum-Destillation nicht unzersetzt zu isolieren, ließ sich jedoch glatt zur Formylverbindung (VII) verseifen. Diese wurde durch Salzsäure in Cyclohexylamin und Ameisensäure zerlegt. — Das Endergebnis der Reaktion besteht also darin, daß mit Hilfe von Blausäure die Bestandteile des Ammoniaks an die Kohlenstoff-Doppelbindung angelagert werden.

Es sei hierzu erwähnt, daß Francesconi und Ciurlo<sup>6)</sup> bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Gemische von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Blausäure, neben Nitrilen, in geringer Menge auch die isomeren Isonitrile erhalten konnten.

Von *N*-freien Reaktionsprodukten isolierten wir noch Phenyl-cyclohexan. Es hat sich dadurch gebildet, daß schon unter den angewandten Bedingungen (bei 0°) sich HCl an Cyclohexen zu Cyclohexylchlorid angelagert hat. Dieses ist dann mit dem als Lösungsmittel benutzten Benzol zur Umsetzung gekommen.

### Beschreibung der Versuche.

Styrol: 3 g Styrol<sup>7)</sup> (Sdp. 141—142°) und 4 ccm Blausäure (2.7 g) wurden in 10 ccm Benzol gelöst; bei 0° wurde HCl-Gas eingeleitet, und nach und nach wurden 4.5 g Aluminiumchlorid zugesetzt auf die im folgenden beschriebene Weise. Die mit HCl gesättigte Lösung war rot. Nach Zersetzung mit 40 g Eis ließ sich alles Organische mit Chloroform ausschütteln. Der braungefärbte Rückstand erstarrte nach der Entfernung des Lösungsmittels glasig (3 g). 1.5 g davon gaben bei der Destillation, bei 320—340° übergehend, ein Öl, aus dem sich 0.95 g reines Styrol herausfraktionieren ließ. Sdp. 142—144°. Es ist also nur Meta-styrol entstanden.

### Die Reaktion des *asymm.* Diphenyl-äthylens.

30 g *asymm.* Diphenyl-äthylen (0.17 Mol.), 20 ccm (14 g = 0.5 Mol.) wasser-freie Blausäure werden in 40 g Benzol gelöst. Unter guter Kühlung leitet man Salzsäuregas ein und bringt gleichzeitig aus einem mit dem Reaktionskolben durch einen kurzen Gummischlauch verbundenen Gefäß 22 g fein gepulvertes AlCl<sub>3</sub> unter Schütteln im Verlauf von 1 Stde. in die Lösung. Es tritt anfangs intensive Rotfärbung auf, die dann nach grün umschlägt. Nach dem Eintragen des Aluminiumchlorids hört man mit dem Einleiten von HCl auf, läßt die Reaktion während weiterer 8 Stdn. bei Raum-Temperatur zu Ende gehen und gießt dann unter kräftigem Turbinieren auf 200 g Eis. Die vom Benzol abgelassene trübe, wäßrige Lösung wird erschöpfend mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge (Benzol und CCl<sub>4</sub>H)

<sup>6)</sup> Gazz. chim. Ital. **53**, 327, 521 [1923]; C. **1923**, III 1007, 1264.

<sup>7)</sup> Dargestellt nach v. Braun, B. **54**, 618 [1921].

trocknet man mit Calciumchlorid und entfernt schließlich, zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum, die Lösungsmittel. Der krystallin erstarrende Rückstand wird mit 60 ccm Alkohol aufgeköcht; nach dem Abkühlen erhält man 9–10 g fast reines 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutan. Schmp. nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 143.5°<sup>8)</sup>. Farblose, durchsichtige Platten.

0.1269, 0.1574 g Sbst.: 0.4346, 0.5378 g  $CO_2$ , 0.0776, 0.0950 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{24}$  (360). Ber. C 93.28, H 6.72. Gef. C 93.43, 93.21, H 6.84, 6.75.

Der Inhalt des alkoholischen Filtrats wird mit überhitztem Wasserdampf destilliert (Ölbad 120–130°) und geht zum größten Teil mit 3.5 l Wasser über. Man gewinnt 9.6 g eines braunroten, dünnflüssigen Öls, das im Vakuum fraktioniert destilliert wird<sup>9)</sup>.

Fast die ganze Menge geht zwischen 158 und 173° bei 11 mm über, mehr als die Hälfte bei 168–172°. Das reine  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Diphenyl-propionsäurenitril siedet bei 168–170° bei 10 mm.

0.1770 g Sbst.: 0.5659 g  $CO_2$ , 0.1004 g  $H_2O$ . — 0.1454 g Sbst.: 8.50 ccm N (18°, 714 mm).

$C_{15}H_{13}N$  (207). Ber. C 86.92, H 6.32, N 6.76. Gef. C 87.22, H 6.35, N 6.44.

Die Verseifung des Nitrils erfolgt sehr schwierig. Am besten kocht man 2 g Nitril mit 6 ccm 75-proz. Schwefelsäure 20–25 Min. am Rückflußkühler, fügt nach dem Erkalten 40 ccm Wasser zu und erhält nach kurzer Zeit das anfangs ausfallende hellbraune Öl in krystalliner Beschaffenheit. Durch Auskochen mit verd. Sodalösung entfernt man bereits gebildete Säure und krystallisiert schließlich das getrocknete Amid aus Benzol-Petroläther um. Flache, längliche Prismen vom Schmp. 103–104°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Petroläther, kaum in Wasser.

0.1152 g Sbst.: 6.70 ccm  $N_2$  (19°, 706 mm).

$C_{15}H_{15}ON$  (225). Ber. N 6.22. Gef. N 6.32.

Die Säure wird in kleiner Menge bereits aus der ersten Stufe der Nitril-Verseifung erhalten, indem man sie aus ihrer Salzlösung mit verd. HCl ausfällt. Die weitere Verseifung nimmt man zweckmäßig nach Bouveault vor: 1 g des rohen Amids wird unter guter Kühlung und kräftigem Rühren in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Dazu läßt man sehr langsam 5 ccm einer 20-proz.  $NaNO_2$ -Lösung tropfen, wobei energisch gerührt wird. Nach 15–20 Min. bringt man das Reaktionsgefäß (starkwandiges Reagensglas) in ein kaltes Wasserbad, das man langsam bis auf 70° anheizt. Zum Schluß bringt man noch für 3 Min. auf 100°. Nach dem Erkalten wird der flockige Niederschlag in Äther aufgenommen, der Äther-Auszug mit Soda ausgeschüttelt und aus der wäßrigen Lösung die Säure ausgefällt. Sie wird aus

<sup>8)</sup> Nach Lebedew, B. 56, 2349 [1923], der die Polymerisation mit konz.  $H_2SO_4$  oder mit „Floridin“ erreichte, Schmp. 143°.

<sup>9)</sup> Um des starken Schäumens Herr zu werden, führt man (nach E. Dorrer) durch einen doppelt durchbohrten Stopfen neben der Siedecapillare eine zweite, feine Capillare ein, die bis zur (unteren) Höhe des Ansatzrohres vom Claisen-Kolben reicht. Der durch die Capillare eingesaugte Luftstrom bringt die im Kolbenhals aufsteigenden Blasen an der kritischen Stelle mit Sicherheit zum Zerplatzen und erleichtert die Destillation außerordentlich.

verd. Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp.  $172-173^{\circ}$ . Die Ausbeute ist gut.

0.1300 g Subst.: 0.3792 g  $\text{CO}_2$ , 0.0715 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (226). Ber. C 79.64, H 6.19. Gef. C 79.58, H 6.16.

Mit  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-propionsäure, nach Böttinger<sup>10)</sup> durch Kondensation von Brenztraubensäure mit Benzol zum Vergleich dargestellt, war unsere Säure in jeder Hinsicht identisch. Misch-Schmp.  $172-173^{\circ}$ .

Aus dem geringen Vorlauf, der vor dem Nitril erhalten wird, ließ sich bei wiederholter Destillation eine Fraktion vom Sdp.<sub>10</sub>  $131-138^{\circ}$  gewinnen, die dünnflüssiger war als das Nitril. Sie besteht im wesentlichen aus einem Kohlenwasserstoff, der gegen Brom und Permanganat gesättigt war, mehr Wasserstoff enthielt als Diphenyl-äthylen und daher nichts anderes sein konnte als *asymm.* Diphenyl-äthan. Dessen Sdp.<sub>18</sub> liegt bei  $136^{\circ}$ . Das Zuwenig an C ist wohl durch eine geringe Beimengung von Nitril verursacht.

0.1132 g Subst.: 0.3790 g  $\text{CO}_2$ , 0.0754 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  (182). Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 91.34, H 7.45.

### Stilben.

Das *symm.* Diphenyl-äthylen enthält eine weit weniger reaktionsfähige Doppelbindung als das *asymm.* Isomere. Dies ist der Grund dafür, daß die Umsetzung mit Blausäure sehr langsam verläuft, und daß die Dimerisation, die zu 90% erfolgt, sie weit überholt. Das in geringer Menge entstehende N-haltige Reaktionsprodukt ist noch nicht näher untersucht worden, dagegen das noch nicht bekannte Di-stilben, das ohne Beteiligung der Blausäure vorwiegend gebildet wird. 9 g Stilben werden in 25 ccm heißen Benzols gelöst, dann kühlt man in Eis, fügt 6 ccm wasser-freie Blausäure hinzu, leitet HCl ein und trägt ziemlich rasch 7 g  $\text{AlCl}_3$  ein. Nach 4 Stdn. bringt man auf  $30^{\circ}$  und zersetzt nach weiteren 6 Stdn. das orangerot gefärbte Gemisch mit Eis. Nach Abtrennung der Benzol-Schicht schüttelt man mit Chloroform aus, trocknet die vereinigten Lösungen kurz mit  $\text{CaCl}_2$  und erhält nach Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum 9.2 g eines dickflüssigen, gelbbraunen Öls. Nach dem Verrühren mit 100 ccm Petroläther bleiben 1.05 g eines hellgelben Pulvers ungelöst, das nicht reine Chlorhydrat einer Base. Durch Ausschütteln dieses Rückstandes mit Sodalösung und Äther gingen 0.47 g einer basischen Substanz in den Äther, Von diesem Produkt wurde ohne weitere Reinigung eine orientierende N-Bestimmung ausgeführt, die es wahrscheinlich macht, daß in ihm die erwartete Verbindung aus Stilben + Blausäure vorliegt. Ihre Natur müßte noch näher aufgeklärt werden.

0.0888 g Subst.: 5.1 ccm N ( $24^{\circ}$ , 707 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}$  (207). Ber. N 6.76. Gef. N 6.14.

Di-stilben: Der Petroläther hat 7.9 g eines hellgelben Öls von mittlerer Konsistenz aufgenommen, halogen-frei und nur Spuren von Stickstoff enthaltend. Zur Isolierung und Reinigung des dimeren Kohlenwasserstoffs destilliert man im Vakuum im Anschütz-Kolben. Bei einer Badtemperatur von  $290-300^{\circ}$  und 10 mm Druck geht die Hauptmenge über und erstarrt im Ansatz zu einem hellgelben, spröden Harz, das man nochmals der Destillation unterwirft. Dann löst man in der 30-fachen Menge siedenden Alkohols

<sup>10)</sup> B. 14, 1595 [1881].

und erhält in langsamer Krystallisation den Kohlenwasserstoff in schönen farblosen Prismen. Durch mehrfache Reinigung aus Eisessig wird er auf den Schmp.  $118-119^{\circ}$  gebracht. Ein Gemisch mit Stilben beginnt bei  $84^{\circ}$  stark zu sintern und ist bei  $108^{\circ}$  geschmolzen.

20.590, 3.497 mg Sbst.: 70.19, 11.94 mg  $CO_2$ , 12.06, 2.10 mg  $H_2O$ . — 4.8 mg in 42.7 mg Campher<sup>11)</sup>:  $\Delta = 12^{\circ}$ .

$C_{28}H_{24}$  (360). Ber. C 93.28, H 6.72, Mol.-Gew. 360.

Gef. „ 93.00, 93.12, „ 6.55, 6.72, „ 367.

Der Kohlenwasserstoff verhält sich gegen Permanganat, katalytisch erregten Wasserstoff, wie auch gegen Brom vollkommen gesättigt. Er zeigt sehr geringe Reaktionsfähigkeit. Als 0.5 g Substanz mit 0.75 g  $CrO_3$  in stabilem Eisessig längere Zeit gekocht worden waren, ließ sich noch ein großer Teil des Ausgangsmaterials isolieren. Mit gelber rauchender Salpetersäure gelangt man langsam zu einer Nitrierung, jedoch wurde kein einheitliches Produkt gewonnen.

### Die Reaktion von Cyclohexen.

30 g Kohlenwasserstoff und 30 ccm wasser-freie Blausäure werden in 100 ccm Benzol gelöst. Unter Eiskühlung sättigt man mit  $HCl$ -Gas und trägt dann bei starker Kühlung im Kältegemisch unter den oben angegebenen Bedingungen bei Luft-Abschluß 52 g  $AlCl_3$  langsam ein, wobei das Einleiten des Gases fortgesetzt wird. Nach 6-stdg. Stehen bei Eiskälte zersetzt man mit 400 g Eis, trennt die Benzol-Schicht ab und schüttelt noch 2-mal mit Chloroform aus. Im Benzol sind 19.6, im Chloroform 9.4 g Substanz enthalten. Der vereinigte Inhalt der beiden Auszüge ist nicht ohne tiefgehende Zersetzung destillierbar, selbst nicht im Hochvakuum. Wenn man das zäh-ölige Rohpräparat mit absol. Äther zu lösen versucht, so bleibt die Hauptmenge ungelöst. Es liegt ein Gemisch verschiedener Chlorhydrate vor. Zu destillierbaren Produkten gelangt man, wenn man das Rohpräparat in 50 ccm Methylalkohol löst und nun unter Eiskühlung langsam 3-n. methylalkohol. Kali zutropft, bis schwach alkalische Reaktion eine Zeitlang bestehen bleibt. Man kann so das gebundene Chlor nicht ganz entfernen, immerhin aber jetzt die Hälfte der Substanz unzersetzt destillieren. So gehen zwischen  $80^{\circ}$  und  $132^{\circ}$  bei 10 mm 6 g, von  $132-141^{\circ}$  6.5 g öligere Substanz über.

Der erste Teil des Destillats wird mit Wasserdampf destilliert, aus dem übergegangenem Öl wird die Hauptmenge als reines Phenyl-cyclohexan vom Sdp.<sub>10</sub>  $105-106^{\circ}$  herausfraktioniert.

0.1144 g Sbst.: 0.3760 g  $CO_2$ , 0.1055 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}$  (160). Ber. C 89.93, H 10.07. Gef. C 89.66, H 10.32.

Die Fraktion  $132-141^{\circ}$  besteht im wesentlichen aus *N*-Formyl-cyclohexylamin. Die reine Verbindung siedet bei  $140-142^{\circ}$  und 10 mm. Sie krystallisiert in der Vorlage und schmilzt dann bei  $39^{\circ}$ . An der Luft zerfließen die Krystalle zu einem farblosen, öligen Hydrat.

0.1319 g Sbst.: 0.3208 g  $CO_2$ , 0.1240 g  $H_2O$ . — 0.1532 g Sbst.: 15.7 ccm N ( $22^{\circ}$ , 706 mm).

$C_7H_{13}ON$  (127). Ber. C 66.09, H 10.31, N 11.07. Gef. C 66.35, H 10.52, N 11.02.

<sup>11)</sup> Die Molgew.-Bestimmung und die 2. Analyse hat Dr. H. Schelz ausgeführt.

6.2 g der Fraktion 130—140° (10 mm) aus einem anderen Versuch wurden zur Spaltung mit 30 ccm 6-n. Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht, die Lösung wurde dann im Vakuum eingedampft. Aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, schmolz das zurückbleibende Chlorhydrat bei 202—203°, die Benzoylverbindung der Base (aus Alkohol) bei 148°; bei der gleichen Temperatur schmolz auch das Gemisch mit einem Kontrollpräparat von N-Benzoyl-cyclohexylamin.

0.0873 g des Chlorhydrats verbrauchten 6.42 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N, HCl. Ber. Cl 26.15. Gef. Cl 26.00.

Die Base, aus dem Salz mit starker Kalilauge frei gemacht, sott ohne Vorlauf und Rückstand bei 130—132°.

Zum Nachweis der hydrolytisch abgespaltenen Ameisensäure wurde 1 g der Formylverbindung mit Salzsäure verseift, dann destillierte man einen Teil der Flüssigkeit ab und führte im Destillat den Nachweis mit HgCl<sub>2</sub>, wie auch mit der Silberprobe.

Bei der geschilderten Reaktion wurde die Bildung zweier schwacher Basen beobachtet, die als unlösliche Chlorhydrate zurückbleiben, wenn man den Rückstand der vereinigten Benzol-Chloroform-Auszüge mit Äther extrahiert. Dieser Rückstand zerfließt mit wenig Wasser zu einem rotbraunen Öl, und wenn dieses mit Äther ausgeschüttelt wird, so kommt es zur Krystallisation eines fast farblosen, in langen, feinen Nadeln erscheinenden Chlorhydrats vom Schmp. 242—244° unt. Zers. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich. Die ihm zugehörige Base, durch Soda bei Gegenwart von Äther in Freiheit gesetzt, krystallisiert aus wenig Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 120—122°. Sie ist gegen Permanganat gesättigt und wird beim Kochen mit 20-proz. Salzsäure nicht verändert. Als Verunreinigung ist ihr in geringer Menge ein Cl-haltiger Stoff beigemischt. Aus den Analysen (C = 69.97, 69.37, H = 11.09, 10.16, N = 11.68) ließ sich keine brauchbare Formel errechnen. Die Substanz verdient eine gründlichere Untersuchung.

Eine zweite, stärkere Base befindet sich in der wäßrigen Lösung von der Behandlung des in Äther unlöslichen Rückstandes. Sie wird durch starke Kalilauge gefällt und in Äther aufgenommen. Nach dessen Verdunsten bleibt sie krystallisiert zurück und bildet aus wenig Alkohol dicke, farblose Prismen vom Schmp. 103—104°. Ein Chlorhydrat, das aus der Äther-Lösung der Rohbase dargestellt war, ließ sich aus Alkohol-Äther umkrystallisieren, zeigte aber auch nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation den unscharfen Schmp. von 166—172°. Näheres über diese beiden Reaktionsprodukte findet man in der Dissertation von E. Dorrer, München 1926.

Verwendet man bei der beschriebenen Hauptreaktion des Cyclohexens an Stelle von Benzol Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, so ergibt sich ein einfacheres, übersichtlicheres Bild. Das Benzol ist offenbar an der Entstehung der nicht definierten Produkte beteiligt. Zur Lösung von 20 g Cyclohexen in 100 g CS<sub>2</sub> werden 20 ccm Blausäure gefügt, die ungelöst die obere Schicht bilden. Unter starker Kühlung im Eis-Kochsalz-Gemisch wird HCl eingeleitet, wobei sich der Zustand nicht ändert. Erst bei der allmählichen Zugabe von AlCl<sub>3</sub> (im ganzen 34 g) tritt nach und nach Vermischung ein, und nach 4 Stdn. ist ein nur schwach orangegelb gefärbter Krystallbrei entstanden. Man hält noch 6 Stdn. im Kältegemisch und zersetzt dann mit Eis. Nach Abtrennung der CS<sub>2</sub>-Schicht wird noch kräftig mit Chloroform ausgeschüttelt. Im Schwefelkohlenstoff (A) sind 11.5 g, im Chloroform (B) 8.5 g Substanz enthalten. Beide Rückstände werden, jeder für sich, in Äther aufgenommen und mit verd. Sodalösung ausgeschüttelt.

Der Rückstand der aus A erhaltenen Lösung geht bei der Vakuum-Destillation zu  $\frac{2}{3}$  zwischen 50—und 60° bei 30 mm über. Aus ihm wurden

etwa 6 g reines Cyclohexylchlorid vom Sdp.<sub>714</sub> 140–142° erhalten. Der Rest war zur Hälfte Formyl-cyclohexylamin.

Das reichliche Auftreten von Cyclohexylchlorid beweist den Hergang der Bildung von Cyclohexyl-benzol, die bei den Versuchen in Benzol oben festgestellt wurde. Die Anlagerung von HCl an die Kohlenstoff-Doppelbindung des Cyclohexens bei –15° wird offenbar durch das Aluminiumchlorid katalytisch beschleunigt, so wie dies auch Berl und Bitter<sup>12)</sup> für die Reaktion Äthylen + HCl, allerdings erst für Temperaturen > 100°, vor einiger Zeit beobachtet haben.

Im Chloroform-Auszug (B) ist kein Cyclohexylchlorid enthalten. Dieser Teil der Reaktionsprodukte ergab bei der Destillation unter 10 mm 5.6 g reines, in der Vorlage erstarrendes Formyl-cyclohexylamin. Schmp. 36–39°.

An harzigen, nicht definierten Stoffen wurden bei der Umsetzung in CS<sub>2</sub> nur 20% der Gesamtmenge angetroffen, in Benzol dagegen rund 50%.

Anhang: In der Dissertation von E. Dorrer wurde auf S. 58 ein schön krystallisiertes, N-freies Einwirkungsprodukt von HCN und AlCl<sub>3</sub> auf Oxymethylen-campher beschrieben, das mit allem Vorbehalt als Oxymethylen-aldehyd betrachtet wurde. Die Substanz ist in Äther und Alkohol löslich, mit Wasserdampf nicht flüchtig, aber dabei beständig. Die Analyse ergab für C 70.44 und 70.19, für H 8.18 und 8.15. Obwohl die Substanz keinen Stickstoff enthält, läßt ihre Lösung in Äther mit HCl-Gas ein amorphes Chlorid ausfallen. Hr. Dr. E. Bumm hat die Verbindung als Aluminiumverbindung des Oxymethylen-camphers erkannt. Für (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Al berechnet: C 70.2, H 8.0. Bemerkenswert ist die Beständigkeit dieser Verbindung gegen konz. Salzsäure. In Alkalien ist sie nicht löslich. Es scheint, daß sie schon in der ursprünglichen salzsauren Reaktionslösung (Lösungsmittel Benzol) sich bildet, sonst wäre die vollkommene Reaktionslosigkeit des Oxymethylen-camphers schwer zu verstehen.

#### 54. P. Lipp: II. Notiz über Pinan und Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Nopinens<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1929.)

Bei der eingehenden Untersuchung des Pinans durch A. Lipp und Mitarbeiter<sup>2)</sup> wurde zunächst von einer genauen Trennung der beiden Pinen-Komponenten im Ausgangsmaterial Abstand genommen, da das endocyclisch, wie auch das semicyclisch ungesättigte Pinen bei vorsichtiger Hydrierung in ein strukturell<sup>3)</sup> einheitliches Pinan übergehen mußten. Dabei wurde vorausgesetzt, daß der Hydrierungsvorgang normal, d. h. ohne intramolekulare Umlagerungen verläuft. Die Zulässigkeit dieser Annahme ist jedoch jüngst durch eine Mitteilung von N. D. Zelinsky und R. J. Lewina<sup>4)</sup> in Frage gestellt worden, in der unter anderem darüber berichtet wird, daß ein Dihydro-nopin, aus β-Pinen mit Pd-Tierkohle in Wasserstoff-Atmosphäre bei 170–175° gewonnen, im Gegensatz zu Dihydro-α-pinen keine Erhöhung der Molekularrefraktion aufweist. Es schien

<sup>12)</sup> B. 57, 95 [1924].

<sup>1)</sup> I. Notiz s. B. 58, 1417 [1925].

<sup>2)</sup> B. 56, 2098 [1923].

<sup>3)</sup> Über die räumlichen Verhältnisse vergl. „I. Notiz über Pinan“.

<sup>4)</sup> B. 62, 339 [1929].