

Das Pikrat krystallisiert aus einer verd. alkohol. Pikrinsäure-Lösung in rotbraunen, zu halbkugeligen Drusen vereinigten, dünnen Nadeln, die bei 117° dunkel werden und bei 120–122° schmelzen.

4.761 mg Sbst.: 10.910 mg CO₂, 1.770 mg H₂O. — 3.135 mg Sbst.: 0.255 ccm N (24°, 761 mm).

C₂₄H₁₉O₇N₃ (= C₁₈H₁₆, C₆H₃O₇N₃). Ber. C 62.5, H 4.1, N 9.1.

C₂₃H₁₇O₇N₃ (= C₁₇H₁₄, C₆H₃O₇N₃). Ber. C 61.7, H 3.8, N 9.4.

Gef. „ 62.5, „ 4.2, „ 9.4.

276. Eugen Wertyporoch und Hans Sagel: Über die Einwirkung von Aluminiumbromid auf Benzol.

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

(Eingegangen am 9. August 1933.)

Die vorliegenden Literatur-Angaben über Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol zeigen, daß je nach den Reaktions-Bedingungen verschiedene Produkte erhalten werden.

Bei höheren Temperaturen ließen sich in geringen Mengen Toluol, Äthyl-benzol und Diphenyl¹⁾ nachweisen; beim Kochen am Rückflußkühler wurde auch Naphthalin²⁾ isoliert. Beim Einleiten von Luft in das siedende Reaktionsgemisch entstand nach Senff³⁾ Phenol, neben höheren harzigen Produkten. Schließlich erhielt Gustavson⁴⁾ bei der Einwirkung von HCl-Gas auf ein Aluminiumchlorid-Benzol-Gemisch ein Öl, das die Hauptmenge des AlCl₃ enthielt, und nach längerem Stehen ein Gemenge von gesättigten Kohlenwasserstoffen lieferte; es ließen sich daraus Diphenyl-cyclohexan und 1-Methyl-3-phenyl-cyclopentan abtrennen.

Ausgangspunkt unserer Arbeit waren Untersuchungen über den Reaktions-Mechanismus der Friedel-Craftsschen Reaktion. Dabei wurde festgestellt⁵⁾, daß Aluminiumbromid-Lösungen in Benzol nicht haltbar sind, sondern sich unter HBr-Entwicklung dunkel färben und eine ölige Schicht absetzen. Für die genaue Untersuchung dieser Reaktion wurden mehrere Versuche mit wechselnden Mengen wasser-freiem AlBr₃ (¹/₂₅—¹/₃ Mol. auf 1 Mol. Benzol) bei 18° ausgeführt⁶⁾. Nach 4–20 Wochen wurde die benzolische Lösung vom Öl abgetrennt und jedes für sich, nach Zerlegung mit Eis, verarbeitet.

Ein Versuch mit 5.65 l Benzol und ¹/₂₅ Mol. Aluminiumbromid, bei dem sich die mannigfaltigsten Bestandteile gewinnen ließen, wird beschrieben. Die Verarbeitung und Trennung in die einzelnen Fraktionen erforderte etwa 3 Wochen. Die fraktionierte Destillation des benzolischen Anteils wurde sehr langsam mit einem Birektifikator ausgeführt, wobei weder Toluol noch Äthyl-benzol nachgewiesen wurde. Der Rest destillierte im Vakuum in 3 Fraktionen (s. S. 1309):

¹⁾ Friedel, Crafts, Bull. Soc. chim. France [2] **39**, 195, 306 [1883].

²⁾ A. Homer, C. **1911**, I 809.

³⁾ P. Senff, A. **220**, 232 Anm. 2 [1883].

⁴⁾ Gustavson, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 640 [1908].

⁵⁾ A. Wohl u. E. Wertyporoch, B. **64**, 1364 [1931], Anmerk. 36.

⁶⁾ Die Zusammenstellung der einzelnen Versuche findet sich im experimentellen Teil.

Fraktion (I) bildet eine helle, schwach nach Phenol riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_7H_8O_5$. Nach Zerewitinoff wurden 2 Hydroxylgruppen nachgewiesen. Die Substanz läßt sich mit $KMnO_4$ nicht oxydieren und wird bei der katalytischen Hydrierung mit Pd und Wasserstoff in ein Gemisch von phenol-artigen Stoffen gespalten, die noch weiter untersucht werden.

Die zweite Fraktion wurde als Phenyl-cyclohexan identifiziert. Die Oxydation mit Permanganat lieferte Benzoesäure. Nitriersäure wandelte den Körper in 4-Nitro-1-cyclohexan⁷⁾ um. Schmp. und Misch-Schmp. mit synthetisch hergestelltem Phenyl-cyclohexan⁸⁾ ergaben die Identität der beiden Stoffe. In Übereinstimmung damit, konnte durch Schwefel-Dehydrierung nach Ruzicka⁹⁾ Diphenyl gewonnen werden, das seinerseits durch Analyse, Misch-Schmp. und die Bildung des 4,4'-Dibrom-diphenyls identifiziert wurde.

Der feste Rückstand bestand aus einem Gemisch von Diphenyl und o-Diphenyl-cyclohexan. Die Trennung der beiden Stoffe ließ sich sehr leicht mit Benzin durchführen. Das Diphenyl wurde wie oben nachgewiesen. Das o-Diphenyl-cyclohexan konnte durch Analyse, Schmp. und Misch-Schmp. mit synthetischem o-Diphenyl-cyclohexan¹⁰⁾ identifiziert werden.

Die mit Eis zerlegte ölige Schicht wurde erschöpfend ausgeäthert, getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers bei 0.18 mm fraktioniert. Es wurden 4 Fraktionen erhalten (s. S. 1310): Fraktion I erstarrte bereits im Kühler zu langen, farblosen Nadeln. Durch Schmelzpunkt und das Tribrom-Additionsprodukt¹¹⁾ konnte Phenol festgestellt werden. Naphthalin ließ sich nicht nachweisen.

Als Fraktion 2 ging bei 50–52° ein intensiv¹²⁾ rotviolettcs Öl über, das nach einigen Wochen im zugeschmolzenen Rohr zum Teil erstarrte. Die abgetrennten Krystalle hatten nach dem Umlösen aus Benzol/Petroläther und Wasser den Schmp. 178–179°. Oxydation mit Permanganat liefert nur Benzoesäure, Zerewitinoff-Bestimmung und Analysen-Ergebnisse zeigen, daß ein Phenyl-cyclohexandiol mit beiden OH-Gruppen im Cyclohexan-Kern vorliegt¹³⁾. Die violette Flüssigkeit wurde durch Analyse, Molgewichts-Bestimmung, Oxydation und Acetylierung mit Keten¹⁴⁾ als ein Phenyl-cyclohexanol nachgewiesen¹⁵⁾.

Im Vorlauf der dritten Fraktion wurde Cyclohexan festgestellt. Als Hauptfraktion ging zwischen 144–150° ein intensiv gelbes¹⁶⁾ Öl von

⁷⁾ Kursanoff, A. **318**, 321 [1901].

⁸⁾ Kursanoff, A. **318**, 309 [1901].

⁹⁾ Fortschr. Chemie, physikal. Chem. **19**, Heft 5 [1928].

¹⁰⁾ Kursanoff, A. **318**, 316 [1901].

¹¹⁾ A. **43**, 212 [1843], **137**, 208 [1866].

¹²⁾ vergl. Wohl u. Wertyporoch, l. c.

¹³⁾ Das von Knoevenagel, B. **27**, 2341 [1894], A. **289**, 167 [1896], dargestellte 1-Phenyl-cyclohexandiol-(3.5) schmilzt bei 157° und ist mit dieser Verbindung nicht identisch.

¹⁴⁾ E. Ott, B. Schröter u. K. Packendorf, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 177 [1931].

¹⁵⁾ Das bekannte 1-Phenyl-1-oxy-cyclohexan (Kursanoff, A. **318**, 325 [1901]) ist mit unserer Substanz nicht identisch.

¹⁶⁾ Bei einigen Versuchen wurden gelbbraune bis dunkelbraune Öle erhalten, die zwischen 140–180°/0.10 mm destillierten und wegen ihrer zähen Beschaffenheit sich durch Destillation nicht trennen ließen.

so zäher Beschaffenheit über, daß die Abtrennung dieses Destillats etwa 3 Tage erforderte. Oxydation mit Chromsäure in Eisessig lieferte Benzoesäure, mit Permanganat ließ sich auch Essigsäure feststellen; Dehydrierungs-Versuche verliefen negativ¹⁷⁾. Diese Eigenschaften beweisen, daß hier ein schwer zu trennendes Gemenge von phenylierten Methylcyclopentanen neben phenylierten Cyclohexanen (Diphenyl-Derivate als Hauptbestandteil) vorliegt.

Der harzige Rückstand stellt ebenfalls ein Gemisch von ähnlich gebauten Kohlenwasserstoffen dar, die durch stark kohlenstoff-haltige Zersetzungsprodukte verunreinigt sind. Durch Oxydation mit Chromsäure-Eisessig wird Benzoesäure erhalten.

In den wäßrigen Lösungen, die durch Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis erhalten wurden, ließen sich nur basische Aluminiumsalze feststellen. Al:Br = 1:1,3 bzw. 2 für die ölige und die benzolische Schicht.

Ebenso wie das leichter lösliche AlBr_3 , in großen Mengen angewendet, liefert Aluminiumchlorid, das als Bodenkörper vorliegt, mit Benzol nur die ölige Schicht mit gleich gebauten Produkten.

Im Gegensatz zur Friedel-Craftsschen Reaktion, die in homogener Lösung verläuft und über einen ternären Komplex führt, der sich aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einer Halogenverbindung¹⁸⁾ und Aluminiumhalogenid zusammensetzt¹⁹⁾, steht die Wirkung von großen Mengen AlBr_3 bzw. AlCl_3 auf Benzol. In der öligen Schicht, die bei der langsamen Reaktion sich bildet, wird der Wasserstoff des Benzols so weit gelockert, daß er hydrierend wirkt und die frei gewordenen Phenylreste²⁰⁾ zu Diphenyl und dann zu höheren Kohlenwasserstoffen zusammentreten können. Dabei ließ sich noch nicht einwandfrei feststellen, ob zuerst Diphenyl gebildet wird, um dann partiell zum Phenyl-cyclohexan hydriert zu werden, oder ob der Phenylrest (vor der Addition zu Diphenyl) Wasserstoff aufnimmt und das Phenyl-cyclohexan das primäre Produkt der Reaktion darstellt. Das Cyclohexan wird dann bei längerer Reaktionsdauer in Diphenyl-cyclohexan übergeführt, das unter den herrschenden Bedingungen durch AlBr_3 ²¹⁾ in ein Gleichgewicht mit phenylierten Methyl-cyclopentanen (gelb-braune Öle) tritt, die das Hauptprodukt der Reaktion sind.

Außerdem werden unter diesen Reaktions-Bedingungen, da Luft-Sauerstoff in Berührung mit dem AlBr_3 -Benzol-Gemisch steht, mehrere sauerstoff-haltige Stoffe, wie $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, Phenol, Phenyl-cyclohexanol und Phenyl-cyclohexandiol, erhalten, die etwa $\frac{1}{3}$ der Umsetzungsprodukte ausmachen. Die Entstehung dieser sauerstoff-haltigen Produkte beweist, daß

¹⁷⁾ Nach Zelinsky, B. **59**, 2590 [1926], sowie Nenitzescu u. Ionescu, A. **491**, 189 [1931], lassen sich Cyclopentan-Derivate nicht dehydrieren.

¹⁸⁾ Auch sauerstoff- und stickstoff-haltige Stoffe, z. B. Phthalsäure-anhydrid, Acetonitril, reagieren nach Friedel-Crafts (vergl. Kränzlein, Aluminiumchlorid in d. organ. Chemie, Verlag Chemie, 1932) und bilden auch ähnlich gebaute Komplexe, vergl. E. Wertyporoch, B. **64**, 1371 [1931].

¹⁹⁾ vergl. Wertyporoch u. Firla, A. **500**, 189 [1932].

²⁰⁾ Diese Wirkung von AlBr_3 bildet eine gewisse Analogie zu der sog. Schollischen Reaktion, die unter Wasserstoff-Abspaltung und Vereinigung der frei gewordenen Bindungen verläuft; aber der abgespaltene H_2 wirkt nicht hydrierend.

²¹⁾ Nenitzescu u. Cantuniari zeigten im letzten Berichte-Heft (B. **66**, 1097 [1933]), daß milde wirkendes, H_2O -haltiges AlCl_3 Cyclohexan zum Teil in Methyl-cyclopentan überführt; hierbei stellt sich ein Gleichgewicht ein.

bei langsamer Reaktion der Luft-Sauerstoff durch AlBr_3 so aktiviert wird, daß auch Dihydroxyl-Derivate entstehen können. Diese Wirkung von Sauerstoff wurde hier zum ersten Male beobachtet. Untersuchungen über Einwirkung von AlBr_3 auf Cyclohexan und *n*-Hexan sind im Gange.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Vor der Beschreibung eines Versuches werden Ergebnisse einzelner Beobachtungen übersichtlich zusammengestellt:

	Temperatur.....	20°	20°	20°	80-90°	20°	35°	20°	20°	30°
	Benzol in ccm	10	100	100	100	200	1500	1900	5650	600
	AlBr_3 in g	10	100	100	100	25	216	290	800	500
	Zeit in Wochen....	4	3	12	1.5	4	12	4	20	12
	Gewichtsverlust in g	2.6	23	40	—	—	—	—	—	—
ölige	benzolischeschicht	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$	—	—	—	—	1.0	2.6	34.6	—
		Phenyl-cyclohexan.	—	—	—	—	2.5	6.5	21.3	—
		Diphenyl.....	—	—	—	—	2.3	0.5	1.5	—
		Diphenyl-cyclohexan.....	—	—	—	—	—	1.0	2.0	—
		Violette Flüssigk.*)	0.5	2.3	1.0	1.2	1.0	6.0	1.5 Phenol 10.0	5.0
		Gelbe Öle**).....	2.5	8.0	20.0	0.7	1.5	20.0	33.3	26.2
		Braune Öle***)...	—	6.0	13.5	—	3.0	2.0	25.5	8.5
		Harz	0.5	4.0	9.0	1.0	2.0	10.0	20.2	24.0
		Summe in g.....	3.5	20.3	43.5	2.9	7.5	43.8	105.7	48.2

*) Phenol-artige Verbindung. **) Sdp. 145—150°/0.18 mm, Kohlenwasserstoffe.

***) Sdp. bis 180°/0.10 mm, Kohlenwasserstoffe.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wird die benzolische Schicht nur bei großem Benzol-Überschuß erhalten, sonst entsteht nur das ölige Produkt, dessen Hauptbestandteil ein zähes, gelbes bis braunes Öl bildet. Die Menge der Umsetzungsprodukte wächst mit dem angewandten AlBr_3 und der Einwirkungsdauer.

5.65 l Benzol werden mit 800 g AlBr_3 versetzt, auf 4 Exsiccatoren verteilt und bei 18° 5 Monate der Einwirkung überlassen. Zur Absorption der HBr-Gase dienten Schalen mit NaOH und P_2O_5 . Die zuerst hellgelbe Flüssigkeit färbt sich unter Abscheidung eines öligen Niederschlages allmählich braun. Die abgespaltene HBr-Menge beträgt 10 %, auf Benzol berechnet. Zur Verarbeitung wird die benzolische Schicht von dem unteren öligen Teil abgetrennt; dann werden beide für sich mit Eis zersetzt.

Die hellgelbe benzolische Lösung wird nach Abtrennung von kleinen Mengen AlBr_3 (etwa 1 %) im Birektifikator von 75 cm Länge destilliert.

In 10 ccm Benzol 0.0069 g Al und 0.0408 g Br = 0.079 % Al, 0.45 % Br; Al:Br = 1:2.

Nach Abdampfen des Benzols wird der Rest im Vakuum fraktioniert. Es wurden folgende Produkte erhalten:

- 1) Sdp. 51—52°/17 mm (Bad 80°): 34.6 g;
- 2) Sdp. 85—87°/3.5 mm (Bad 150°) 21.3 g;
- 3) fester Körper 3.5 g.

Das dunkelbraun gefärbte Öl wird mit 1,5 kg Eis unter Rühren zersetzt und mit 3 l Äther in kleinen Portionen extrahiert. Die ätherische Lösung ist rötlich gefärbt und fluoresciert blau. Das Öl leitet gut, $K = 2 - 3 \cdot 10^{-3}$.

5,8744 g Öl: 0,7366 g Al und 2,872 g Br = 12,54 % Al, 48,89 % Br; Al: Br = 1:1,3.

Nach Abdampfen des Äthers wird der Rest (143 g) im Vakuum (0,18 mm) fraktioniert:

1) Sdp. 21—22° (Bad 30°): fest, 1,5 g; 2) Sdp. 50° (Bad 80°): rotviolette Flüssigk., 10,0 g; 3) Sdp. 144—150° (Bad 155°): zähes gelbes Öl, 33,5 g; 4) braunes Harz: 24,0 g.

In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage werden 56 g Benzol isoliert. Bei der Fraktionierung dieser Flüssigkeit bleibt etwa 1 g eines schwefelhaltigen Öles zurück (Thiophen).

Produkte aus der benzolischen Lösung.

Die 1. Fraktion stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar mit dem Sdp. 48°/16 mm.

4,65 mg Sbst.: 8,28 mg CO₂, 1,53 mg H₂O. Gef. C 48,56, H 3,68. — Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0,321 mg, 0,245 mg Sbst. in 3,310, 2,770 mg Campher: $\Delta t = 22,7^\circ$, 20,7°. Gef. Mol.-Gew. 171, 166. — Best. des aktiv. Wasserstoffs nach Zerewitinoff²²⁾: 0,1632, 0,3670 g Sbst.: 6,1, 12,6 ccm CH₄ (17°, 19°, 760, 765 mm Hg). Gef. 1,1, 1,02; ber. für 1 H: 0,59 %.

Umsetzungen:

Die Hydrierung wurde mit Pd-Katalysator nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz²³⁾ in äthylalkohol. Lösg. vorgenommen. 4,173 g Sbst. verbraucht. 625 ccm H₂, entspr. 2,5 Mol. H₂ pro Mol Sbst. Nach Abdampfen des Alkohols destilliert das Produkt bei 65°/96 mm (Bad 80°); erhalten 6,5 g. Das Reaktionsprodukt ist ein helles Öl, bildet an der Luft Nebel und wird dabei rot. Brom wirkt substituierend.

4,972 mg Sbst.: 4,055 mg CO₂, 3,57 mg H₂O. Gef. C 22,24, H 8,04.

Bromierung: 1,237 g Sbst. wurden in 5 ccm Chloroform gelöst, Brom bis zur Rotfärbung zugesetzt und unter Rückfluß gekocht. Das Produkt destillierte bei 45°/200 mm.

0,0444 g Sbst.: 0,0492 g AgBr. Gef. Br 47,2, ber. für 1 Br (Mol 169) Br 47,3.

Die 2. Fraktion ist eine farblose Flüssigkeit und siedet bei 105°/14 mm.

4,671 mg Sbst.: 15,370 mg CO₂, 4,190 mg H₂O. Gef. C 89,76, H 10,04; ber. für C₁₂H₁₆ C 90,0, H 10,0. — Mol.-Gew.-Best.: 0,623, 0,404 mg Sbst. in 5,120, 4,190 mg Campher: $\Delta t = 28,8^\circ$, 22,7°. Gef. Mol.-Gew. 170, 168, ber. 160 (für C₁₂H₁₆).

Dehydrierung: 5,1 Sbst. ($\frac{3}{100}$ Mol) werden mit 10,2 g Schwefel 16 Std. unter Rückfluß erhitzt, mit Äther extrahiert, aus Alkohol umkrystallisiert: Glänzende, weiße Blättchen, Schmp. 69°.

5,068 mg Sbst.: 17,22 mg CO₂, 2,94 mg H₂O. Gef. C 92,7, H 6,49. Ber. für C₁₂H₁₀ C 93,4, H 6,49. — Mol.-Gew.-Best.: 13,8 mg Sbst. in 245,8 mg Campher: $\Delta t = 17^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 134, ber. 154. Der Misch-Schmp. mit Diphenyl ergibt keine Depression.

Bromierung: Das Hydrierungsprodukt wird nach Fittig²⁴⁾ mit überschüssigem Brom behandelt; das aus Benzol umkrystallisierte Produkt (Schmp. 164°) ist identisch mit 4,4'-Dibrom-diphenyl.

²²⁾ Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 3, S. 32 [1923].

²³⁾ B. 54, 123, 137 [1921].

²⁴⁾ A. 132, 204 [1864].

Oxydation: 4 g Sbst. (Frakt. 2) werden mit den gleichen Mengen KMnO_4 in wäßriger Lösg. 22 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der saure Auszug liefert Benzoesäure. Schmp. 121° , Misch-Schmp. 121° .

4.998 mg Sbst.: 12.565 mg CO_2 , 2.3 mg H_2O . Gef. C 68.5, H 5.12; ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ C 68.5, H 4.92.

Fraktion 2, mit synthetischem Phenyl-cyclohexan²⁵⁾ angeimpft, erstarrt sofort krystallinisch. Mit Nitriersäure entsteht das 4-Nitro-1-cyclohexyl-benzol vom Schmp. 58.5° .

Fraktion 3: Der feste Körper ist nicht einheitlich. Nach Umkrystallisieren aus Benzin Schmp. 172° .

5.192 mg Sbst.: 17.43 mg CO_2 , 3.98 mg H_2O . Gef. C 91.6, H 8.58; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ C 91.5, H 8.47. — Mol.-Gew.-Best.: 5.7 mg Sbst. in 140.5 mg Campher: $\Delta t = 7^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 232, ber. 236. Misch-Schmp. mit synthet. o-Diphenyl-cyclohexan²⁶⁾ 172° .

Aus der vom Diphenyl-cyclohexan befreiten Benzin-Lösg. wird durch das 3-fache Vol. Alkohol ein voluminöser Niederschlag abgeschieden, der umkrystallisiert bei 69° schmilzt.

Mol.-Gew.-Best.: 16.6 mg Sbst. in 264 mg Campher: $\Delta t = 16^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 157.2, ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ 154.8. Misch-Schmp. mit Diphenyl 70° .

Produkte aus dem öligen Teil.

Fraktion 1. Bei der Destillation erstarrt im Kühler ein fester Stoff, der stark nach Phenol riecht. Schmp. 40° . Das Tribromprodukt vom Schmp. 96° ist identisch mit „Tribrom-phenol“.

Die 2. Fraktion stellt eine rotviolette Flüssigkeit dar, aus der nach langem Stehen sich Krystalle absetzen; Sdp. $50^\circ/18$ mm, 95° im CO_2 -Strom.

a) Flüssigkeit: 5.168 mg Sbst.: 15.520 mg CO_2 , 4.110 mg H_2O . Gef. C 81.9, H 8.9; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ C 81.8, H 9.1. — Mol.-Gew.-Best.: 0.427, 0.129 mg Sbst. in 5.540, 1.990 mg Campher: $\Delta t = 20.0^\circ$, 16.0° . Gef. Mol.-Gew. 154, 161; ber. 176. — Acetylierung: Wurde in acetonischer Lösg. mit Keten²⁷⁾ vorgenommen. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von violett nach braun um. Das Produkt siedet bei $140^\circ/20$ mm (Monoacetyl-derivat).

5.135 mg Sbst.: 14.985 mg CO_2 , 3.910 mg H_2O . — Gef. C 79.56, H 8.63; ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ C 77.0, H 8.25.

b) Krystalle. Schmelzen nach Reinigung bei 178 — 179° . 5.218 mg Sbst.: 14.320 mg CO_2 , 3.660 mg H_2O . Gef. C 74.8, H 7.85; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ C 75.0, H 8.3. — Mol.-Gew.-Best. 0.200, 0.351 mg Sbst. in 2.580, 3.780 mg Campher: $\Delta t = 16.2^\circ$, 18.7° . Gef. Mol.-Gew. 192, 199, ber. 192.

Fraktion 3 bildet ein dickflüssiges, intensiv gelbes Öl und siedet bei 144 — $150^\circ/0.18$ mm, 168 — $170^\circ/0.65$ mm.

4.852 mg Sbst.: 16.360 mg CO_2 , 3.300 mg H_2O . Gef. C 91.99, H 7.5; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ C 91.6, H 7.48. — Mol.-Gew.-Best.: 67.4 mg Sbst. in 513.2 mg Campher: $\Delta t = 2.3^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 229, ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20} = 236$. — Oxydation. 5 g Sbst. werden mit 20 g KMnO_4 in wäßriger Lösg. 8 Stdn. am Rückfluß gekocht. Unverändert 3.2 g. Angesäuerte Lösg. mit Äther extrahiert gibt 1.4 g Benzoesäure. Ein Teil der wäßrigen Lösg. wurde eingengt und mit Phosphorsäure ($d = 1.750$) aus einer Glasapparatur destilliert. Im Destillat läßt sich mit Eisenchlorid und durch die Kakodylprobe Essigsäure nachweisen.

²⁵⁾ Nach Kursannoff, A. **318**, 309 [1901], aus Benzol, Chlor-cyclohexan u. AlCl_3 .

²⁶⁾ Nach Kursannoff aus 1.2-Dichlor-cyclohexan, Benzol u. AlCl_3 .

²⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **180**, 177 [1931].

5 g Öl werden mit 50 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig 4 Stdn. bei 110° oxydiert; erhalten 3.25 g Benzoesäure.

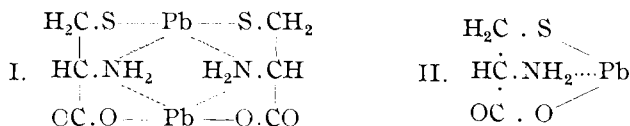
Harz. 4.896 mg Sbst.: 16.540 mg CO_2 , 3.070 mg H_2O . Gef. C 92.14, H 7.02; ber. für C_{10}H_8 C 92.3, H 7.7. — Oxydation: 5 g Harz werden mit 50 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig wie oben oxydiert. Unverändert 1.5 g Harz. Der Äther-Auszug liefert ein dickliches Öl, das, mit Seesand verrieben, im Vakuum (80°) sublimiert wird. Das Produkt schmilzt bei 121° und ergibt mit Benzoesäure keine Depression. — Sulfurierung: 1 g Sbst. wird mit 10 ccm rauch. Schwefelsäure auf 80° erhitzt und die erhaltene Sulfonsäure als Bariumsalz isoliert. 0.1075 g Sbst.: 0.0514 g BaSO_4 . Gef. Ba 28.1.

277. R. Klement: Über Bleiverbindungen des Glykokolls, des Cysteins und der Thio-hydracrylsäure.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 10. August 1933.)

Veranlaßt durch einen soeben veröffentlichten Bericht von H. Bauer und K. Burschkies, „Zur Kenntnis der Schwefel-Blei-Bindung“¹⁾ werden im folgenden einige Versuche mitgeteilt, die sich mit derselben Fragestellung beschäftigen²⁾. Es sollte das Verhalten von Stoffen gegen Blei geprüft werden, die neben der Sulfhydrylgruppe gleichzeitig noch die Carboxylgruppe enthalten. Wenn in einer solchen Verbindung außerdem noch eine Aminogruppe vorhanden ist, so ist dem Blei noch die Möglichkeit gegeben, mit dieser eine innerkomplexe Bindung einzugehen. Eine derartige Bleiverbindung wird im Körper das Blei nur in ganz kleinen Konzentrationen abzugeben vermögen, und von diesem Verhalten lassen sich wertvolle physiologische Wirkungen erwarten.

Als Verbindung, die die oben genannten Bedingungen erfüllt, ist zunächst Cystein gewählt worden. Die an diesem Stoff gemachten Beobachtungen stimmen mit den von Bauer und Burschkies beschriebenen vollkommen überein. Aus Cystein und Bleiacetat bildet sich ein weißes, schwer lösliches Bleisalz (I), das jedoch nur in unreinem Zustand erhalten worden ist. Dieses Salz wird durch Natriumcarbonat-Lösung in Bleicarbonat und eine lösliche, bleihaltige Verbindung gespalten, aus der Bauer und Burschkies durch Ansäuern eine nunmehr in Natriumcarbonat-Lösung klar lösliche Bleiverbindung von der Formel II erhalten haben. Dieselbe



Verbindung, die Cystein-Blei genannt sein mag, habe ich unmittelbar darstellen können durch Behandlung von Cystein-Natrium mit Bleihydroxyd. Sie stimmt in den Eigenschaften und Analysen-Werten mit dem von Bauer und Burschkies beschriebenen Stoff überein.

¹⁾ H. Bauer u. K. Burschkies, B. **66**, 1041 [1933].

²⁾ Diese Versuche sind bereits vor längerer Zeit in Angriff genommen worden, wurden aber aus äußeren Gründen zunächst nicht weitergeführt.