

Die filtrirte, gelbgrüne Flüssigkeit schied an der Luft sofort reichlich Indigo ab, gab aber beim Einfließenlassen in verdünnte Säuren keine Fällung, wie dies bei der Anwesenheit von Indigweiss hätte der Fall sein müssen.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich also, dass die in der älteren Literatur zu findende Angabe, Indigo liefere beim Erhitzen mit Alkalien event. unter etwas Wasserzusatz neben anderen Producten Indigweiss, nicht der Wahrheit entspricht und dass der bei jener Reaction in der That entstehende Leukokörper mit Indoxyl identisch ist.

Zürich, chem.-techn. Labor. des Polytechnikums.

45. Adolf Baeyer: Ueber die hydrirten Derivate des Benzols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt, dass der Succinylobernsteinäther durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von *p*-Diketohexamethylen (1,4-Cyclohexandion nach der neuen Nomenclatur) glatt verseift wird¹⁾. Dieses Diketon liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam den Chinit (*p*-Glykol des Hexamethylens, Hexacyclandiol), von dem ich sagte, dass er aller Wahrscheinlichkeit nach den Ausgangspunkt für die Darstellung aller einfachen hydrirten Derivate des Benzols bilden würde. Die folgende Mittheilung wird zeigen, dass dies wirklich der Fall ist.

Hexahydrobenzol (Cyclohexan).

Behandelt man Chinit mit conc. Jodwasserstoffsäure, so erhält man ein Dijodid, das bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig leicht Hexahydrobenzol als ein sehr flüchtiges nach Petroleum riechendes Oel liefert, welches ohne Einwirkung auf Permanganat ist.

Jodhydrin des Chinits (Jodcyclohexanol).

Bildet sich beim Behandeln des Chinits mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, und stellt ein farbloses, etwas in Wasser lösliches Oel dar. Das Jod ist in dieser Substanz sehr reactionsfähig.

Hexahydrophenol (Cyclohexanol).

Dieser Körper bildet sich bei der Behandlung des Jodhydrins mit Zinkstaub und Eisessig mit grosser Leichtigkeit. Er siedet unter 720 mm Druck bei 157—159°, erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer blättrigen bei circa 15° schmelzenden Krystallmasse und riecht

¹⁾ Diese Berichte 25, 1037.

wie Fuselöl. Als gesättigter Alkohol ist er gegen Permanganat in der Kälte vollständig beständig. Seine Löslichkeit in Wasser ist viel beträchtlicher, als die der entsprechenden Alkohole der Fetreihe. Er ist als Muttersubstanz des Menthols zu betrachten.

Cyclohexenol?

Behandelt man das Jodhydrin mit Alkalien, so entsteht ein sehr intensiv nach Caprylalkohol riechendes Oel, welches ungesättigt, und daher wahrscheinlich ein Tetrahydrophenol ist. Die nähere Untersuchung dieses Körpers ist noch auszuführen.

Bromcyclohexan.

Erhitzt man den gesättigten Alkohol mit wässriger Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur, so erhält man das entsprechende Bromid als ein farbloses unter 714 mm Druck bei 162—163° siedendes Oel von schwachem Geruch. Es hat die Zusammensetzung eines Hexahydrobrombenzols.

Tetrahydrobenzol (Cyclohexen).

Dieser Kohlenwasserstoff destillirt über, wenn man das eben beschriebene Monobromid mit Chinolin erhitzt. Er siedet bei circa 82° corr., riecht lauchartig wie Dihydrobenzol und giebt mit Brom ein flüssiges Dibromid, ein bei 152—153° schmelzendes Nitroschlorid und ausserdem auch ein krystallisirendes Nitrosit oder Nitrosat. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure gelb.

Dihydrobenzol (Cyclohexadien).

Die Darstellung dieses Körpers durch Erhitzen des Dibromids des Chinits mit Chinolin, sowie die Bildung eines bei 180—182° schmelzenden Tetrabromides bei Zusammenbringen des Kohlenwasserstoffes mit Brom ist schon beschrieben worden¹⁾. Nachzutragen ist noch, dass die blaue Lösung, welche man beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffes erhält, ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum mit zwei starken Streifen in Gelb und in Grün und einem schwachen in Blau zeigt, so dass man die geringsten Spuren des Dihydrobenzols mit Sicherheit erkennen kann.

Hr. Dr. Karl Hoffmann hat die Güte gehabt, die Lage dieser Streifen zu messen. Interessant wäre es nun zu untersuchen, ob die blaue Lösung des Sylvestrens in alkoholischer Schwefelsäure ein ähnliches Spectrum zeigt.

Die beiden äusserlich ganz ähnlichen Kohlenwasserstoffe Dihydrobenzol und Tetrahydrobenzol sind daher durch diese Reactionen leicht von einander zu unterscheiden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1840.

Dihydrobenzol giebt ein krystallisirendes Tetrabromid und färbt sich mit alkoholischer Schwefelsäure blau.

Tetrahydrobenzol liefert ein flüssiges Dibromid und färbt sich mit alkoholischer Schwefelsäure gelb.

Ich hatte gehofft, durch Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff aus dem Dibromid des Tetrahydrobenzols die Constitution des Dihydrobenzols feststellen zu können, da ein auf diesem Wege gebildetes Dihydrobenzol die beiden doppelten Bindungen in benachbarter Stellung enthalten muss. Diese Erwartung hat sich aber nur theilweise erfüllt, da der beim Erhitzen des Dibromids mit Chinolin erhaltene Kohlenwasserstoff bei der Auflösung in alkoholischer Schwefelsäure zwar das dem Dihydrobenzol entsprechende Absorptionsspectrum zeigt, andererseits aber nur zwei Atome Brom aufnimmt. Die Reaction verläuft daher hauptsächlich in dem Sinne, dass freies Brom abgespalten wird, während sich Dihydrobenzol nur in Spuren bildet. Die Uebereinstimmung des Spectrums mit dem des aus Chinit gewonnenen Dihydrobenzols, macht es indessen bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, dass die beiden doppelten Bindungen in diesem Kohlenwasserstoff benachbart sind.

Von den einfachsten Derivaten des Hexahydrobenzols ist das Keton jedenfalls leicht durch Oxydation des Alkohols zu erhalten, analog der Ueberführung des Menthols in Menthon. Da andererseits die Bildung von Suberon aus Korksäure, sowie die von Semmler¹⁾ beobachtete Ueberführung der Methyladipinsäure in Methylketopentamethylen es wahrscheinlich machte, dass die normale Pimelinsäure bei der Destillation mit Natronkalk das Keton des Hexamethylens liefert, habe ich die Ausführung dieses Versuches in Angriff genommen und das Ketohexamethylen als ein bei 155° corr. siedendes Oel von schwachem Pfeffermünzgeruch erhalten.

Aus dem Succinyllobersteinsäureäther sind jetzt alle Hydrirungsstufen des Benzols dargestellt worden, und es fehlt zur Vervollständigung dieses Kapitels nur noch die Auffindung des zweiten stellungsisomeren Dihydrobenzols, wenn man in Uebereinstimmung mit den von mir bei dem Studium der hydrirten Benzolcarbonsäuren gewonnenen Resultaten annimmt, dass alle Reductionsproducte des Benzols nur doppelte Bindungen enthalten.

Hrn. Dr. Dieckmann, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich für seine ebenso eifrige wie erfolgreiche Hülfe meinen besten Dank.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3517.