

0.1215 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 16.65 ccm N (21°, 729 mm).

C₂₄H₁₅ON₃. Ber. C 79.72, H 4.18, N 11.66.
Gef. » 79.68, » 4.43, » 11.76.

Die Base löst sich in Eisessig leicht mit tief violettblauer Farbe; diese Lösung zeigt einen charakteristischen (rothen) Dichroismus.

Das Chlorhydrat wurde durch Lösen der Base in wenig Eisessig und Zusatz von verdünnter Salzsäure erhalten. Es enthält, lufttrocken, 2 Moleküle Wasser, welche im Vacuumexsiccator fortgehen. Bei 100° verliert es Salzsäure.

0.2314 g Sbst.: 0.0194 g Gewichtsverlust..

C₂₄H₁₅ON₃.HCl + 2H₂O. Ber. H₂O 8.30. Gef. H₂O 8.38.

Das getrocknete Salz wurde mit verdünntem Ammoniak zerlegt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

0.212 g Sbst.: 0.0733 g AgCl.

C₂₄H₁₅ON₃.HCl. Ber. Cl 8.91. Gef. Cl 8.54.

Dieses Triphenoxazin-*N*-phenylazin erwies sich als identisch mit der Base aus *N*-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen; Alkalien zerlegen diese Salze unter Abspaltung der Methylgruppe und des Säurerestes.

Die in diesen Berichten 34, 2274 [1901] aufgestellte Formel ist daher falsch, und das *N*-Methyltriphenoxazin-carbazol aus der Litteratur zu streichen; die Beobachtungsdaten für diese Verbindung sind auf das Triphenoxazin-*N*-phenylazin zu beziehen. Die Procentzahlen für beide Verbindungen zeigen nur geringe Unterschiede.

Für gütige Rathschläge und die Ueberlassung werthvoller Präparate spreche ich Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen meinen ergebensten Dank aus.

Regensburg, den 19. Juli 1902. (Privatlaboratorium.)

475. O. Wallach: Ueber Cyclo-Methylhexen und Cyclo-Methylhexenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 24. Juli 1902.)

Eine im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ enthaltene Notiz von N. Zelinsky über Cyclomethylhexen veranlasst mich zu einer kurzen vorläufigen Mittheilung über Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. stud. M. Franke ausgeführt habe.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2492 [1902].

Beobachtungen, welche demnächst anderen Orts zur Veröffentlichung kommen werden¹⁾, hatten uns gelehrt, dass bei der Abspaltung von Wasser aus cyclischen Alkoholen beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd oder Chlorzink, also bei höherer Temperatur, Isomerisation des eigentlich zu erwartenden Kohlenwasserstoffs eintritt.

Diese Erscheinungen bieten an sich gar nichts Neues, denn dass Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe unter dem Einfluss saurer Agentien und namentlich auch erhöhter Temperatur sich isomerisiren, ist seit lange festgestellt worden. Interesse erhielt die Beobachtung für uns aber dadurch, dass sich herausstellte, dass die auf dem angegebenen Wege erhaltenen Kohlenwasserstoffe eine Neigung zur Bildung schwer löslicher Nitrosochloride und Nitrosate zeigen, welche den auf anderem Wege erhaltenen Isomeren abgeht. Damit war nun die Möglichkeit von Umformungen gegeben, welche bisher noch nicht verwirklicht worden sind. In der im Erscheinen begriffenen Abhandlung in den Annalen der Chemie wird z. B. gezeigt werden, wie man auf diesem Wege das Methyl-(1)-dimethyl-(3)-cyclohexanon-(5) in Methyl-(1)-dimethyl-(3)-cyclohexanon-(6) verwandeln kann.

Wir haben nun unsere, auf verschiedene Alkohole ausgedehnten Beobachtungen auch auf das Methyl-(1)-cyclohexanol-(3) übertragen.

Wenn man diesen Alkohol durch Erwärmen mit Chlorzink in den Kohlenwasserstoff C_7H_{12} (Tetrahydrotoluol) verwandelt, so bekommt man ein Product von ganz anderen Eigenschaften, als wenn man aus dem Alkohol zunächst das Chlorid herstellt und diesem durch Basen Salzsäure entzieht.

Das nach letzterer Methode erhaltliche Tetrahydrotoluol habe ich schon vor 7 Jahren dargestellt²⁾. Es ist nicht ganz einheitlich, siedet aber in der Hauptmenge von 103—105°. Dagegen zeigt das mit Chlorzink bereitete Präparat einen deutlich verschiedenen Siedepunkt. Unter 105° geht kaum etwas über, vielmehr stellt sich der Siedepunkt der Hauptmenge bei 106—107° ein. Ferner wurde für diesen Kohlenwasserstoff ermittelt:

$$d = 0.799, n_D = 1.44234 \text{ bei } 20^\circ, M.-R. = 31.81 \text{ (ber. für } C_7H_{12} |^{20} = 31.83). \\ \alpha_D = + 17^\circ 45' (l = 10 \text{ cm}).$$

Zelinsky hat nunmehr aus dem Methylcyclohexanol einen Kohlenwasserstoff von ähnlichen Eigenschaften gewonnen³⁾. Er ermittelt für die Verbindung folgende Constanten:

$$\text{Sdp. } 105.5\text{—}106.5^\circ, d = 0.8020, n_D = 1.4440.$$

¹⁾ Ann. d. Chem. 324, im Druck befindliche 58. Abhandlung.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 344 [1895].

³⁾ Diese Berichte 35, 2494 [1902].

Der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff liefert sehr leicht ein Nitrosat¹⁾ $C_7H_{12}.N_2O_4$, welches sich mit Piperidin zu dem schön krystallisirenden, bei $152-153^\circ$ schmelzenden Nitrolpiperidid, $C_7H_{11}(:N.OH).NC_5H_{10}$, umsetzt.

Durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali entsteht aus dem Nitrosat ein Methylcyclohexenonoxim, $C_7H_{10}:N.OH$. Die Verbindung ist vorläufig nur flüssig erhalten worden, liefert aber leicht eine feste Benzoylverbindung, welche durch Krystallisation aus Methylalkohol in einen bei $142-143^\circ$ schmelzenden, schwerlöslichen, und einen bei $90-91^\circ$ schmelzenden, leichtlöslichen Antheil zerlegt werden konnte.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus dem Oxim das freie Cyclomethylhexenon, $C_7H_{10}O$, als eine von $179-181^\circ$ siedende Flüssigkeit erhalten. Eine vorläufige Bestimmung der Constanten ergab für das Keton:

$$d = 0.97, n_D = 1.4843 \text{ bei } 21^\circ.$$

$$M.-R. = 32.4 \text{ (ber. für } C_7H_{10}O \text{)} = 32.01.$$

Das Keton ist reichlich löslich in Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Semicarbazid eine Ausfällung eines in Alkohol sehr schwer löslichen Semicarbazons, das nach dem Umkrystallisiren bei $207-208^\circ$ schmilzt.

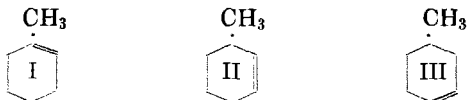
Nach diesen Feststellungen ist das beschriebene Methylhexenon verschieden von dem früher von Hagemann und Knoevenagel²⁾ dargestellten Methyl-(1)-cyclohexenon-(3), welches nach letzterem Autor 20° höher siedet ($199-201^\circ$) und aus dessen Oxim eine bei 155° schmelzende Benzoylverbindung erhalten wurde.

¹⁾ Die schwerlöslichen Nitrosochloride, Nitrosate u. s. w. sind, wie man nach den bisherigen Erfahrungen annehmen darf, wohl alle bimolekular, wären also schärfer Bisnitrosochloride, Bisnitrosate u. s. w. zu benennen. Da die Verbindungen aber schon in Lösung partiell dissociirt zu sein pflegen und fast durchweg monomolekular reagiren, wird man nichtsdestoweniger, so lange man nur eine Modification kennt, im gewöhnlichen Sprachgebrauch die alte Bezeichnung beibehalten dürfen. Sagen wir doch auch Arsenioxyd und schreiben As_2O_3 , obgleich Jedermann weiß, dass die Verbindung in festem Zustand mindestens bimolekular ist.

Dass es aber z. B. mit den Bisnitrosochloriden isomere monomolekulare Verbindungen — die Isonitrosochloride — giebt, habe ich gemeinsam mit Ad. Sieverts am Beispiel des Pinols (Ann. d. Chem. 306, 278) bereits 1899 nachgewiesen, ebenso bereits 1895, dass die z. B. von den Limonenbisnitrosochloriden ableitbaren Nitrolamine monomolekular sind, was sich im Hinblick auf die jüngst erschienenen Mittheilungen von Jul. Schmidt (diese Berichte 35, 2323 und 2336 [1902]) doch beiläufig bemerken möchte. Uebrigens werden Untersuchungen über das Verhalten jener stickstoffhaltigen Additionsproducte auch weiter hier fortgeführt.

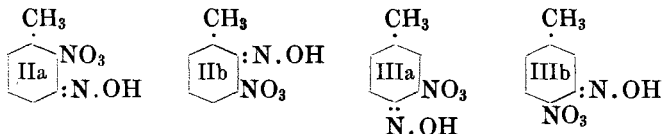
²⁾ Ann. d. Chem. 297, 138.

Für das Cyclo-Methylhexen kommen die drei Bindungs-Isomeren in Betracht:

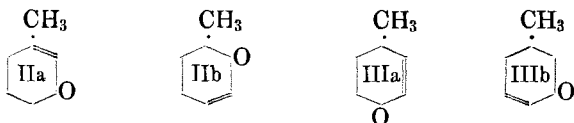


I scheint nicht vorzuliegen, weil das bei 105–107° siedende, Nitrosat-bildende Präparat bei der Oxydation mit Permanganat keine Ketosäure liefert, sondern schwer erstarrende, saure Producte, welche — soweit die bisherigen Beobachtungen einen Schluss erlauben — aus einem Gemenge von α - und β -Methyladipinsäure bestehen dürften, woraus allerdings zu folgern wäre, dass der Kohlenwasserstoff als solcher noch nicht ganz einheitlich ist.

Aus II und III können folgende Nitrosate abgeleitet werden:



und aus diesen die Methylhexenone:



IIa ist das Methylhexenon von Knoevenagel, es wäre also die Entscheidung zwischen den drei letzteren Formeln für das neue Hexenon zu treffen. IIIb muß bei der Reduction zu dem schon bekannten Methyl-(1)-hexanon-(3) führen, während aus IIb und IIIa gesättigte Ketone mit anderer Stellung des Carbonyls resultiren würden.

Wir sind damit beschäftigt, zu untersuchen, welches Keton vorliegt und behalten uns vor, entsprechende Umformungen auf andere gesättigte Ringketone zu übertragen.