

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat. Benzol 28.3 g. Depression 0.16. Sbst. 0.3082 g.

Mol.-Gew. ber. einfach 188, doppelt 376. Gef. 346.

Beim Sieden im Vacuum nimmt das Ozonid wahrscheinlich die einfache Molekulargröße an; denn es destillirt ohne weitergehende Zersetzung bei 80—100° unter 10 mm Druck, es wird aber dünnflüssiger.

0.0949 g der destillirten Sbst.: 0.1974 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.4, H 8.5.

Gef. » 56.7, » 9.6.

Das Oxydationsproduct des Cyclogeraniolens hat genau die gleichen Eigenschaften wie die anderen Ozonide; es verpufft beim schnellen Erhitzen, zersetzt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Verkohlungs explosionsartig, entfärbt Indigolösung, macht Jod aus Jodkalium frei und bildet beim Kochen mit Wasser Wasserstoffsperoxyd. Ueber die Constitution können wir vorläufig nichts Näheres sagen; vielleicht ist bei der Einwirkung des Ozons auf das Cyclogeraniolen eine Ringaufspaltung erfolgt, wodurch die Aufnahme von 4 Sauerstoffatomen erklärt werden würde. Man kann dieses Product vorläufig nicht zur Interpretation der Wirkungsweise des Ozons mit heranziehen.

Der Eine von uns (Harries) hat im Anschluss an diese Untersuchungen die Oxydation des Parakautschuks mit Ozon studirt. Dabei hat sich gezeigt, dass der Kautschuk sich ganz ähnlich wie das Dimethylheptadien gegenüber Ozon verhält. Ueber die Resultate wird bald berichtet werden.

### 131. A. E. Tschitschibabin: Ueber den Hexahydro-*m*-toluylaldehyd.

(Eingegangen am 19. Februar 1904.)

In Anbetracht der Aufmerksamkeit, welcher sich jetzt die Verbindungen der Polymethylenreihe von seiten der Chemiker erfreuen, war es von Interesse zu untersuchen, ob auch Aldehyde dieser Klasse, von welchen bis jetzt nur wenige Repräsentanten bekannt sind, nach der von mir unlängst beschriebenen Methode<sup>1)</sup> darstellbar sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 186 [1904]; Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 35, 1284 [1903]. Siehe auch die schon nach meiner ersten Mittheilung erschienene Abhandlung von F. Bodroux, Synthese der aromatischen Aldehyde, Compt. rend. 138, 92.

Da der einfachste Cyclohexanaldehyd vor kurzem von Bouveault<sup>1)</sup> erhalten wurde, so versuchte ich einen seiner nächsten Homologen, nämlich den Hexahydro-*m*-toluylaldehyd darzustellen.

Als Ausgangsproduct für diese Synthese diente mir das *m*-Methyl-cyclohexanon, welches aus Pulegon nach dem Verfahren von Wallach-Zelinsky<sup>2)</sup> erhalten wurde. Das Keton wurde mittels Natrium in ätherischer Lösung zu dem entsprechenden Carbinol unter den Bedingungen, welche Bogdanowska<sup>3)</sup> für die Reduction des Dibenzylketons beschrieb, reducirt. Die Ausbeute an Carbinol war dabei 80 pCt. Theorie. Dann wurde das Carbinol durch Sättigen mit gasförmigem Bromwasserstoff und darauffolgende Erwärmung auf dem

Wasserbade in das Bromid,  $\begin{array}{c} \text{CH. CH}_3 \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH. Br} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , mit theoretischer

Ausbeute übergeführt.

Das Carbinol wie auch das Bromid besaßen im allgemeinen die von Zelinsky beschriebenen Eigenschaften, jedoch zeigte sich dabei das Bromid als optisch inactiv (oder fast inactiv). Vielleicht findet dieser Unterschied eine Erklärung in der ungleichen Concentration des Bromwasserstoffs (Zelinsky erwärmte das Carbinol mit gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure) oder in der Dauer des Erwärmens. Jedenfalls zeigt dieser Umstand, dass bei Einwirkung von Bromwasserstoff das Carbinol der Racemisation verfällt. (Siehe übrigens auch Markownikow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 35, 1047).

Das Bromid reagirt in Aetherlösung energisch mit Magnesiumpulver, sodass beim Beginn der Reaction Abkühlen mit Schneewasser erforderlich ist. Die Reaction mit Orthoameisensäureester verläuft normal, d. h., nach Abdestilliren des Aethers macht sich eine ziemlich starke Erwärmung bemerkbar. Das Product besteht aus zwei Schichten: Einem dicken Oel und einer leichtbeweglichen Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Wasser, welches schwach mit Essigsäure angesäuert ist, verschwindet das dicke Oel. Die obere Schicht enthält alsdann das Acetal. Da es mir nicht gelang, durch Fractioniren das gut siedende Acetal auszuscheiden, so wurde das rohe Product nach dem Abdestilliren des unter 120° übergegangenen Theiles direct der Verseifung unterworfen. Die Verseifung wurde durch dreifache Behandlung im Verlauf einiger Stunden mit 5-procentiger Salzsäure unter häufigem Schütteln ausgeführt. Die verseifte Substanz wurde dann nach dem Abkühlen mit Schneewasser mit starker Bisulfit-Lösung versetzt.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. [3] 29, 1049 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1532 [1897].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1271 [1892].

Beim Umschütteln wird sie in eine krystallinische Masse, welche mit Oel getränkt ist, umgewandelt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aether wird ein weisses Krystallpulver erhalten, welches beim Behandeln mit warmer, starker Sodalösung den Aldehyd als Oel ausscheidet. Die Substanz, welche mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet wurde, ging beim Destilliren unter vermindertem Druck bei 96—97° (Druck 50 mm) über. Die frisch dargestellte Substanz siedete unter gewöhnlichem Druck bei 176—178°, wobei im Kolben nur sehr wenig eines hochsiedenden Productes übrig blieb. Beim Destilliren der Substanz, die vor einigen Tagen erhalten war, blieb aber eine schon ziemlich bedeutende Quantität der hochsiedenden Fractionen übrig. Wie es scheint, stellt diese hochsiedende Substanz ein Condensationsproduct vor, welches noch den Aldehydcharakter behält, da es eine krystallinische Verbindung mit Bisulfit giebt. Eine bedeutende Menge der gleichen Fractionen gab auch ein Product, welches aus der Bisulfit-Verbindung, die zwei Tage aufbewahrt war und dem Anscheine nach schon Spuren der Veränderung zeigte, frisch abgeschieden wurde.

Die frisch destillirte Substanz hat die Zusammensetzung des Hexahydro-*m*-toluylaldehyds.

0.1961 g Sbst.: 0.5285 g CO<sub>2</sub>, 0.1961 g H<sub>2</sub>O. — 0.1914 g Sbst.: 0.5313 g CO<sub>2</sub>, 0.1926 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 76.19, H 11.11.  
Gef. » 75.62, 75.76, » 11.42, 11.18.

Der Aldehyd ist eine Flüssigkeit mit ziemlich starkem Geruch, welcher etwas scharf, aber nicht unangenehm ist und eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Geruch der ungereinigten Naphta hat. Mit fuchsin-schwefliger Säure giebt der Aldehyd anfänglich eine rothe Färbung und dann violett-rothe Flocken. Die Bestimmung der Dichte gab:  $d_0^0 = 0.9279$ ,  $d_0^{20} = 0.9091$ .

Semicarbazon. Beim Versetzen des Aldehyds mit wässrigen Lösungen von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat findet nach Umschütteln die Bildung des Semicarbazons statt, die von schwacher Erwärmung begleitet wird. Der Aldehyd wird bald dickflüssig; wenn er frisch destillirt war, so verwandelt er sich bald in die krystallinische Masse des Semicarbazons. Das Semicarbazon ist unlöslich in Wasser, ausserordentlich löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton und Chloroform, löst sich ziemlich schwer in Benzol und nur sehr wenig in Petroläther. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich das Semicarbazon als körniges Pulver aus. Am besten krystallisirt es beim Versetzen seiner starken alkoholischen

Lösung mit Petroläther, wobei es in Nadeln erhalten wird, die bei 158—159° schmelzen.

0.1167 g Sbst.: 0.2509 g CO<sub>2</sub>, 0.1007 g H<sub>2</sub>O. — 0.0945 g Sbst.: 19.9 ccm N (21°, 725.4 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 59.02, H 9.28, N 22.95.

Gef. » 58.64, » 9.55, » 22.84.

Aus 24 g Bromid habe ich 4.6 g aus der Bisulfitverbindung ausgeschiedenen Aldehyds erhalten, was etwa 25 pCt. der Theorie entspricht.

Neben dem Acetal bilden sich bei der Reaction noch grosse Mengen kohlenwasserstoffartiger Körper. Die niedrig siedende Fraction gab nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure (um Orthoameisensäureester zu verseifen) und Auswaschen mit Wasser ein Product, welches bei 100—103° siedete. Da dieser Kohlenwasserstoff viel Brom addirt, scheint er grösstentheils aus Methylcyclohexen zu bestehen.

Die nach dem Abtrennen des Aldehyds hinterbleibende hochsiedende Fraction siedete zum grössten Theil bei 264—266°. Wahrscheinlich stellt sie das Product der Reaction von Würtz, d. h., Dimethyldicyclohexyl dar.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, <sup>2.</sup>/<sub>15.</sub> Februar. Landwirtschaftliches Institut.

### 132. F. Ullmann:

Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenyläthersalicylsäure <sup>1</sup>).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Vor einiger Zeit<sup>2</sup>) habe ich die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen von *o*-Chlorbenzoesäure, Anilin und Kupfer die Diphenylamin-*o*-carbonsäure mit vorzüglicher Ausbeute erhalten wird.

In Gemeinschaft mit den HHrn. W. Bader, H. Kipper und E. Tedesko habe ich diese Reaction eingehend studirt und unter Verwendung von Homologen des Anilins, der Nitroaniline, Aminophenoläther, der verschiedenen Chloraniline etc. bereits eine grosse Zahl von substituirten Diphenylaminderivaten erhalten, die sowohl in Folge ihrer glatten Ueberführbarkeit in die betreffenden Acridone, als auch durch die Leichtigkeit, mit der sie sich in die bis jetzt nur sehr

<sup>1</sup>) Siehe auch D. R.-P. No. 150323.    <sup>2</sup>) Diese Berichte 36, 2383 [1903].