

keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 120° unter starkem Aufschäumen. Beim langen Aufbewahren scheint sie sich zu verändern, denn sie wird in kaltem Wasser schwerer löslich.

Über die Struktur der Verbindung haben wir uns bereits in der Einleitung geäußert. Sie ist abgeleitet aus der Formel des Piperazinkörpers. Wir halten es aber für sehr wünschenswert, daß sie durch eine gründlichere Untersuchung der Säure geprüft wird.

285. J. Gutt: Ein Beitrag zur Kenntnis der hexahydroaromatischen Amine.

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie der Kaiserl. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. April 1907.)

Gelegentlich einiger von Hrn. Prof. N. Zelinsky¹⁾ über das russische Erdöl angestellten Untersuchungen, an denen unter anderen auch ich das Vergnügen hatte, teilnehmen zu dürfen, fehlte es uns an einem Anhaltspunkte, um die Lage verschiedener substituierender Gruppen in dem aus Naphtha-Benzin isolierten vermutlichen Methylcyclohexan ermitteln zu können. Zu diesem Zwecke unternahm ich das nähere Studium der fünf theoretisch möglichen isomeren Amine des Methylcyclohexans, die, wie sich später erwiesen hat, durch die Schmelzpunkte ihrer Benzoylverbindungen sehr wohl charakterisiert werden können. Zur Darstellung der Amine aus den entsprechenden um ein Kohlenstoffatom reicheren Carbonsäuren bediente ich mich der sehr brauchbaren Methode von Eliz. Jeffreys²⁾. Im folgenden lege ich die Resultate dieser kleinen synthetischen Arbeit nieder.

Methyl-1-cyclohexan-3-derivate (*m*-Verbindungen)

Als Ausgangsmaterial diente optisch-aktives β -Methylcyclohexanol mit folgenden Konstanten: Sdp. $91.5-92.5^{\circ}$ bei 35 mm Druck; $\alpha_D = -3.68^{\circ}$ ($l = 1$ dm);

$$\left. \begin{array}{l} n_{20} = 1.4555 \\ d_4^{20} = 0.9144 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 33.86. \\ \text{Ber. für } C_7H_{13}.OH = 33.74. \end{array}$$

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **30**, 340; **31**, 402; **34**, 434, 523, 846, 968; **35**, 399, 433, 1280; **36**, 13, 767; **37**, 961.

²⁾ Diese Berichte **30**, 898 [1897]. Diese Methode wurde von der Verfasserin zur Gewinnung der höheren aliphatischen Amine empfohlen und hat in unserem Laboratorium mit bestem Erfolge vielfache Anwendung in der Polymethylenreihe gefunden.

400 g Alkohol lieferten bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid ca. 200 g Chlorid vom Sdp. 92—92.5° (100 mm).

$$\alpha_D = -0.58^\circ \text{ (l = 1 dm); } d_4^{20} = 0.9732.$$

$$n_{21} = 1.4570 \text{ } \left. \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 37.12. \\ \text{Ber. für } C_7H_{13} \text{ (l = 37.17.} \end{array} \right\}$$

$$d_4^{21} = 0.9724 \text{ } \left. \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 37.12. \\ \text{Ber. für } C_7H_{13} \text{ (l = 37.17.} \end{array} \right\}$$

Unter gewöhnlichem Druck siedet das Chlorid unter kaum merkbarer Zersetzung bei 159° (korr.); seine optische Aktivität erleidet dabei keine Veränderung. Dies Chlorid ist schon früher von Markownikoff¹⁾ aus demselben Alkohol mittels Salzsäure beim Erhitzen erhalten worden. Ein inaktives Präparat wurde von P. Sabatier und A. Mailhe²⁾ dargestellt; sie geben für dasselbe den Sdp. 157° und $d_0^0 = 1.011$ an.

Das Chlorid wurde nach dem bekannten Verfahren mittels Magnesium und Kohlensäure in absolutem Äther bei Gegenwart einer Spur Jod in die entsprechende Säure (Hexahydro-*m*-toluylsäure) übergeführt. Aus 100 g Chlorid entstanden 67 g Säure vom Sdp. 132.5° (15 mm), was 63 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

$$\alpha_D = +1.25^\circ \text{ (l = 1 dm).}$$

$$n_{20} = 1.4551 \text{ } \left. \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 38.60. \\ \text{Ber. für } C_7H_{13}.COOH = 38.54. \end{array} \right\}$$

$$d_4^{20} = 0.9984 \text{ } \left. \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Ref.} = 38.60. \\ \text{Ber. für } C_7H_{13}.COOH = 38.54. \end{array} \right\}$$

Diese Eigenschaften stimmen mit den Angaben von N. Zelinsky³⁾ überein.

Das aus dieser Säure mit Phosphortrichlorid in fast theoretischer Ausbeute dargestellte Säurechlorid siedete bei 80—81° (15 mm). Letzteres wurde tropfenweise unter starker Abkühlung und fortwährendem Umschütteln in bei 0° gesättigtes, wäßriges Ammoniak gegossen. Das Produkt schmolz nach einmögiger Krystallisation aus wäßrigem Alkohol nur wenige Grad niedriger, als das vollkommen reine Präparat von N. Zelinsky⁴⁾. Die Ausbeute an Amid betrug, auf die Säure berechnet, 90% der Theorie. 1.242 g Amid in Methylalkohol aufgelöst (v = 10 ccm) gaben

$$\alpha_D = -0.40^\circ \text{ (l = 1 dm); daraus } [\alpha]_D = -3.22^\circ.$$

Um die Einheitlichkeit des Präparates zu prüfen, haben wir das in der Mutterlauge in geringer Menge befindliche Amid isoliert: dasselbe erwies sich als mit der übrigen Masse identisch.

Eine Auflösung von 33 g Amid in 60 g Methylalkohol wurde zu der Auflösung von 11 g Natrium in 250 g Methylalkohol gegossen

1) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1900, 304.

2) Compt. rend. 1905, I, 840.

3) Diese Berichte 35, 2689 [1902].

4) loc. cit.

und allmählich 37.5 g Brom zugegeben. Nach kurzem Kochen und Neutralisation mit Essigsäure, wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbade verjagt, das Produkt mit kaltem Wasser gewaschen und in Ligroin aufgenommen. Der Siedepunkt des Urethans liegt bei 123—123.5° (12 mm); eine Probe zeigte, daß es auch unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliert werden kann (Sdp. ca. 240°); die Ausbeute betrug 37.5 g, was, auf das angewandte Amid berechnet, 94% der Theorie ausmacht. Der Schmelzpunkt liegt bei 60—61°. Die Substanz ist in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich. 0.745 g Urethan in Benzin gelöst ($v = 10$ cm) gaben $\alpha_D = -1.60^\circ$ ($l = 1$ dm); daraus $[\alpha]_D = -21.48^\circ$.

0.2224 g Sbst.: 15.8 cm N (21°, 738 mm).

$C_9H_{17}O_2N$. Ber. N 8.20. Gef. N 7.85.

35 g Urethan, mit dem vierfachen Gewicht gelöschten Kalks zerrieben und der trocknen Destillation unterworfen, lieferten ein Gemisch von Amin und Methylalkohol, welches mit Salzsäure neutralisiert wurde. Die Lösung wurde mit Äther gewaschen, auf dem Wasserbade eingeeengt und im Scheidetrichter mit konzentrierter Kalilauge versetzt; das Amin wurde mit festem Kali entwässert und über Natrium destilliert. Es wurden 18.5 g reines Amin vom Sdp. 150—150.5° (747 mm) erhalten,

$[\alpha]_D = -0.80$ ($l = 0.5$ dm); $[\alpha]_D = -1.90^\circ$; $\delta_4^{20} = 0.8456$.

$n_{22} = 1.4488$ { Daraus Mol.-Ref. = 35.90.

$\delta_4^{22} = 0.8441$ { Ber. für $C_7H_{15}N = 35.72$.

Die *N*-Benzoylverbindung desamins, aus Alkohol umkrystallisiert, stellt lange Nadeln vor und schmilzt bei 163—163.5° (korr.). Analysiert wurde das Hydrochlorid, das man beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Äther in reinem Zustande haben kann.

0.3607 g Sbst.: 0.3449 g AgCl.

$C_7H_{16}NCl$. Ber. Cl 23.69. Gef. Cl 23.64.

Ein Amin von derselben Struktur ist von Wallach¹⁾ auf anderen Wegen, nämlich durch Reduktion des β -Methylcyclohexanonoxims und aus Pulegon bei der Einwirkung von Ammoniumformiat, erhalten worden.

Um die Konstitution des soeben beschriebenenamins, als 1-Methyl-3-aminocyclohexan, möglichst sicher festzustellen, habe ich den Rückweg zum ursprünglichen β -Methylcyclohexanol eingeschlagen. Eine

¹⁾ Ann. d. Chem. **272**, 123; **289**, 337. Die Angaben des Verfassers beschränken sich auf den Sdp. 150° desamins und den Schmp. (178°) des entsprechenden Harnstoffs.

Lösung von 18.5 g salzsaurem Amin in dem doppelten Gewicht Wasser wurde mit einer konzentrierten Lösung von 12 g Kaliumnitrit gemischt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß gelinde erwärmt. Durch einige Tropfen Salzsäure wird die Reaktion bedeutend beschleunigt. Das Produkt wurde dann mit Wasserdampf destilliert und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Die Hauptmasse (12 g) siedete zwischen 169—171° (unter gewöhnlichem Druck) oder 71—72° (12 mm); nur wenige Tropfen bildeten den Vorlauf, der den Geruch eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes besaß.

$$n_{21} = 1.4561; \quad d_4^{20} = 0.9186; \quad \alpha_D = -1.07^\circ \quad (l = 0.25 \text{ cm}).$$

0.1556 g Subst.: 0.4185 g CO₂, 0.1695 g H₂O.

C₇H₁₄O. Ber. C 73.60, H 12.28.

Gef. » 73.31, » 12.20.

Der Schmelzpunkt des Phenylurethans liegt, nach einmaliger Krystallisation aus einem Gemische von Alkohol und Ligroin, bei 118—118.5°. Zur Kontrolle wurde das Phenylurethan des β -Methylcyclohexanols, welches als Ausgangsmaterial gedient hat, dargestellt; dasselbe schmolz ebenfalls bei 118—118.5°. Für das Phenylurethan des optisch-inaktiven β -Methylcyclohexanols hat Knoevenagel¹⁾ den Schmelzpunkt bei 91° gefunden. Es sei noch erwähnt, daß der aus dem Amin erhaltene Alkohol bei dem Erhitzen mit 4—5 Vol. Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) im Einschlußrohre bis 100° ein Jodid geliefert hat, das sich, mit Zinkpulver und Essigsäure reduziert, in reines Methylcyclohexan verwandelte.

Der Kohlenwasserstoff siedete konstant bei 101° (754 mm):

$$n_{19} = 1.4250; \quad d_4^{20} = 0.7693.$$

0.1834 g Subst.: 0.5747 g CO₂, 0.2342 g H₂O.

C₇H₁₄. Ber. C 85.60, H 14.40.

Gef. » 85.46, » 14.28.

Synthetisches Methylcyclohexan²⁾ besitzt:

$$n_{19.5} = 1.4247 \text{ und } d_4^{20} = 0.7693.$$

Methyl-1-cyclohexan-2-derivate (*o*-Verbindungen).

Das nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens aus *o*-Kresol dargestellte Methyl-1-cyclohexanol-2 wurde mittels Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid³⁾ verwandelt. Die Ausbeute beträgt ca. 45—50% der Theorie. Das Chlorid siedet bei 88

¹⁾ Liebigs Ann. **297**, 153.

²⁾ N. Zelinsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1896**, 318.

³⁾ Vergl. P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. rend. **1905**, I, 840.

—89° (100 mm); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (156—158°, 745 mm) erleidet es eine geringe Zersetzung.

$$n_{18.5} = 1.4635; \quad d_4^{20} = 0.9788; \quad d_4^{18.5} = 0.9800.$$

Daraus Mol.-Ref. = 37.27. Ber. für $C_7H_{13}Cl$ 37.17.

Neben dem Chlorid entsteht eine geringe Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die zwischen 102—106° sieden.

Aus diesem Chlorid wurde die Hexahydro-*o*-toluylsäure mittels Magnesium und Kohlensäuregas in guter Ausbeute (62 % der theoretischen) erhalten. Dieselbe siedete bei 125° (unter 12.5 mm Druck) oder 239—240° (740 mm) und erstarrte in der Vorlage zu einer Masse, deren Schmelzpunkt¹⁾ um 50° liegt. Das betreffende Säurechlorid entsteht in fast theoretischer Menge bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die Lösung der Säure in Benzin. Es siedet bei 75—76° (15 mm).

$$n_{20} = 1.4653; \quad d_4^{14.5} = 1.0591; \quad d_4^{20} = 1.0544.$$

Daraus Mol.-Ref. = 42.11. Ber. für $C_7H_{13}.COCl$ 41.96.

Das daraus durch Zusammenbringen mit höchst konzentriertem wäßrigem Ammoniak erhaltene Amid schmilzt bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist bei 180—181° (korr.)²⁾.

21 g Hexahydro-*o*-toluylsäureamid, mit Natriummethylat und Brom behandelt, lieferten 24.5 g Urethan (96 % der theoretischen Ausbeute), welches im Vakuum (14 mm) konstant bei 123° siedete und in der Vorlage sofort erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 76—77°. Bei freiwilliger Verdunstung seiner wäßrig-alkoholischen Lösung erhält man es in Schuppen, deren Aussehen an Borsäure erinnert.

0.2028 g Sbst.: 14.8 ccm feuchten Stickstoff (20°, 746 mm).

$C_9H_{17}O_2N$. Ber. N 8.20. Gef. N 8.19.

1-Methyl-2-amino-cyclohexan entsteht aus dem Urethan bei der trocknen Destillation mit Calciumhydroxyd in einer Ausbeute von 80 % der Theorie. Es siedet bei 149—150° (korr.).

$$n_{15.7} = 1.4575; \quad d_4^{14} = 0.8611; \quad d_4^{21} = 0.8558.$$

Daraus Mol.-Ref. = 35.83; ber. für $C_7H_{13}.NH_2$ 35.72.

Das salzsaure Amin wird durch Ausfällen seiner alkoholischen Lösung mit Äther gereinigt und stellt schneeweiße Nadeln vor. Das Goldchlorid-doppelsalz besteht aus gelben Nadeln, schmilzt bei 205—207° zu einer blutroten Flüssigkeit und ist in Alkohol leicht löslich.

0.2871 g Sbst.: 0.1267 g Au.

$C_7H_{16}NAuCl_4$. Ber. Au 43.52. Gef. Au 43.54.

¹⁾ Zernoff, Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 70.

²⁾ ibidem.

Das Platinchloriddoppelsalz bildet tiefgelbe Platten und zersetzt sich bei ca. 250°. Ist in Alkohol ebenfalls löslich.

0.1453 g Sbst.: 0.0444 g Pt.

$C_{14}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.63. Gef. Pt 30.56.

Die *N*-Benzoylverbindung, aus Alkohol krystallisiert, bildet flache Nadeln und schmilzt bei 146—147°.

Methyl-1-cyclohexan-4-derivate (*p*-Verbindungen).

107 g Methyl-(1)-cyclohexanol-(4), nach Sabatier aus *p*-Kresol dargestellt, gaben mittels Phosphorpentachlorid 32 g Methyl-(1)-cyclohexen-(3.4) vom Sdp. 102.5—103° (760 mm) und 45 g Chlorid¹⁾ mit der Siedetemperatur 92—92.5° bei 100 mm und 159° bei 755 mm. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde nicht die geringste Zersetzung bemerkt.

$n_{18.5} = 1.4583$; $d_4^{15} = 0.9737$; $d_4^{22.5} = 0.9672$.

Gef. Mol.-Ref. = 37.26; ber. für $C_7H_{13}Cl$ 37.17.

40 g Methyl-(1)-chlor-(4)-cyclohexan lieferten mit Magnesium und Kohlensäuregas in absolutem Äther 22.5 g Hexahydro-*p*-toluylsäure (Ausbeute 52.5 % der Theorie) vom Sdp. 135° bei 16 mm. Die erhaltene Säure schmilzt, ohne umkrystallisiert worden zu sein, bei 107—108°; nach einmaliger Krystallisation aus 50-prozentigem Alkohol schmilzt sie genau der Angabe von Einhorn und Willstätter²⁾ gemäß bei 110—111° und erstarrt sofort bei derselben Temperatur. Das betreffende Amid wurde auf gewöhnliche Weise in guter Ausbeute erhalten; es schmilzt vor dem Umkrystallisieren bei 215° und nach einmaliger Krystallisation aus wäßrigem Weingeist bei 220—221° (korr.).

Das Urethan siedet zwischen 138—139° unter 21 mm und schmilzt bei 76—76.5° (aus wäßrigem Methylalkohol).

0.2428 g Sbst.: 17.9 ccm feuchten Stickstoff (15°, 750 mm).

$C_9H_{17}O_2N$. Ber. N 8.20. Gef. N 8.52.

Das aus dem Urethan in einer Ausbeute von 90 % (7.5 g aus 12.5 g) dargestellte 1-Methyl-4-amino-cyclohexan besitzt den Sdp. 150—150.5° (743 mm) über Natrium.

$n_{14.5} = 1.4535$; $d_4^8 = 0.8573$; $d_4^{20} = 0.8472$.

Daraus $d_4^{14.5} = 0.8518$ und Mol.-Ref. = 35.90. Ber. für $C_7H_{13}N$ 35.72.

0.2730 g Sbst.: 28.5 ccm feuchten Stickstoff (11.5°, 750 mm).

$C_7H_{13}N$. Ber. N 12.42. Gef. N 12.26.

¹⁾ Vergl. Sabatier und Mailhe, loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. **280**, 160.

Das salzsaure Amin, aus Alkohol mit Äther gefällt, besteht aus silberglänzenden Schuppen und schmilzt bei ungefähr 260°.

Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt ohne Zersetzung bei 189—190°.

0.1954 g Sbst.: 0.0620 g Au.

$C_7H_{16}N AuCl_4$. Ber. Au 43.52. Gef. Au 43.21.

Das Platinchloriddoppelsalz zersetzt sich bei ca. 260°.

0.2139 g Sbst.: 0.0656 g Pt.

$C_{14}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.63. Gef. Pt 30.67.

Die aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisierte Benzoylverbindung schmilzt bei 180°—181° und stellt glänzende: flache Nadeln oder Platten vor.

Die in der Methylgruppe substituierten Derivate des Methyl-cyclohexans (primäre Verbindungen).

Als Ausgangsmaterial für diese Reihe Verbindungen diente aus Benzol nach Sabatier dargestelltes Hexamethylen; daraus wurde Chlor-cyclohexan mit dem Sdp. 143° bei 750 mm und $d_4^{20} = 0.9986$, $n_{19} = 1.4625$ dargestellt, welches mittels Magnesium und Trioxy-methylen in absolutem Äther in den primären Alkohol¹⁾ nach einer Reaktion, die von N. Zelinsky zuerst ausgeführt worden ist, verwandelt wurde. Das entsprechende Chlorid²⁾ siedet bei 98°—99° unter 100 mm und bei 166°—167° (745 mm).

$M_2 = 1.4565$; $d_4^{20} = 0.9637$; daraus Mol.-Ref. = 37.41,

Ber. $C_7H_{13}Cl$. » = 37.17.

Da die Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht sehr befriedigende Ausbeuten (kaum 40%) gibt, so ist es vorteilhafter, für synthetische Zwecke das Jodid darzustellen; es entsteht leicht und in guter Ausbeute (85% der Theorie) beim Erhitzen mit Jod und rotem Phosphor, deren anzuwendende Mengen gemäß dem Schema $3R.OH + PJ_3$ zu berechnen sind. Die aus dem Chlorid oder Jodid mittels Magnesium und trockenem Kohlensäuregas in absolutem Äther in guten (bis zu 56% der Theorie) Ausbeuten hergestellte Hexahydrophenyl-essigsäure³⁾ besitzt folgende Eigenschaften: ihr Siedepunkt liegt bei 134°—135° (13 mm) und 245°—246° (746 mm); ihr

¹⁾ Zelinsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges., 1903. 434.

²⁾ N. Zelinsky u. J. Gutt, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1905, 631; vergl. Sabatier u. Mailhe, loc. cit.

³⁾ Zelinsky u. Gutt, loc. cit.; vergl. auch die späteren Angaben von P. Freundler u. E. Damond, Compt. rend. 141, 593, welche diese Säure aus Cyclohexylmalonsäure erhielten.

Schmelzpunkt liegt bei 32° — 33° . Im Zustande der Überschmelzung wurde ermittelt:

$$\begin{array}{l} n_{22} = 1.4573 \\ d_8^{22} = 0.985 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Daraus Mol.-Refr.} = 38.75. \\ \text{Ber. f. } C_8H_{14}O_2 = 38.53. \end{array} \right\}$$

0.2566 g Sbst.: 0.6363 g CO_2 , 0.2346 g H_2O .
 $C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.55, H 9.93.
 Gef. » 67.63, » 10.23.

Das Amid¹⁾ dieser Säure schmilzt bei 171 — 172° (korr.).

0.1345 g Sbst.: 11.4 ccm feuchten Stickstoff (15.5° , 756 mm).
 $C_8H_{15}NO$. Ber. N 9.95. Gef. N 9.86.

18 g Amid lieferten 20 g Urethan vom Sdp. 140° bei 15 mm Druck und dem Schmelzpunkt ca. 35° .

0.2892 g Sbst.: 20.7 ccm feuchten Stickstoff (17.5° , 770 mm).
 $C_8H_{15}NO$. Ber. N 8.20. Gef. N 8.40.

Hexahydro-benzylamin, aus dem Urethan durch Destillation mit gelöschem Kalk erhalten, siedet konstant bei 163.5° (korr.); $d_4^{20} = 0.8702$; $d_4^{14} = 0.8746$; $n_{18} = 1.4646$.

Daraus Mol.-Ref. = 35.84; ber. für $C_7H_{15}N$: Mol.-Ref. = 35.72.

Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei 183° ohne Zersetzung.
 0.6204 g Sbst.: 0.2687 g Au.

$C_7H_{16}NAuCl_4$. Ber. Au 43.52. Gef. Au 43.31.

Das Platinchloriddoppelsalz zersetzt sich oberhalb 280° .
 0.1360 g Sbst.: 0.0414 g Pt.

$C_{14}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.63. Gef. Pt 30.44.

Beide Doppelsalze krystallisieren in Platten und sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die Benzoylverbindung schmilzt bei 107 — 108° .

Demjanoff²⁾, der dasselbe Amin auf anderem Wege dargestellt hat, hat bewiesen, daß die Behandlung des salzsaurenamins mit Silbernitrit infolge einer Isomerisation, anstatt des erwarteten Hexahydrobenzylalkohols, Cycloheptanol (Suberol) liefert. Es zeigte sich, daß auch unter Bedingungen, wie sie oben bei dem 1-Methyl-3-aminocyclohexan angegeben worden sind, diese, von Demjanoff entdeckte, Umwandlung des Kohlenstoffringes stattfindet. Die Wechselwirkung zwischen 6 g Amin und 5 g Kaliumnitrit verlief in schwach saurer Lösung bei gelindem Erwärmen. Die Destillation mit Wasserdampf lieferte ein Gemisch von ungesättigtem Kohlenwasserstoff und Alkohol. Wegen Mangels an Substanz wurde auf die Reindarstellung des Alkohols verzichtet und die Oxydation mit Chromsäuregemisch unter-

¹⁾ vergl. Note 3 auf S. 2067.

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1904, 166.

nommen (1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Alkohol berechnet). Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert; es konnte mittels Fuchsinchwefligsäure nicht die geringste Spur Aldehyd entdeckt werden, dessen Bildung aus dem primären Hexahydrobenzylalkohol zu erwarten war. Dagegen besaß das aus dem Destillat dargestellte Semicarbazon nach der Krystallisation aus wäßrigem Alkohol den Schmp. 163—165.5°, der der Angabe von N. Zelinsky¹⁾ zufolge genau dem Suberon-semicarbazon entspricht.

Methyl-1-cyclohexyl-1-derivate (tertiäre Verbindungen).

Cyclohexanon wurde mittels Magnesiummethyljodid in Methyl-1-cyclohexanol-1²⁾ übergeführt. Die Ausbeuten variierten zwischen 80—90% der Theorie; das vollkommen reine Präparat schmilzt bei 96°.

Methyl-1-chlor-1-cyclohexan³⁾ entsteht daraus durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas und Stehenlassen über Nacht. Der Siedepunkt dieses Chlorids, dessen Ausbeuten nahezu quantitativ sind, liegt bei 86° (100 mm) und 151° (760 mm).

$$d_4^{20} = 0.9684, d_4^{10} = 0.9772, n_{17} = 1.4582.$$

Daraus Mol.-Refr. = 37.25. Ber. für C₇H₁₃Cl 37.17.

1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1⁴⁾ wird aus diesem Chlorid mittels Magnesium und Kohlensäure in nicht besonders guter Ausbeute (nicht über 25% der Theorie) erhalten. Es erwies sich, daß die Hauptmasse des Chlorids sich dabei in ein Gemisch von Methylcyclohexan und Methylcyclohexen verwandelt. Die Säure geht im Vakuum bei 24 mm Druck zwischen 137—138° über; bei 745 mm siedet sie konstant bei 234°. Der Schmelzpunkt liegt bei 38—39°.

0.3386 g Subst.: 0.8400 g CO₂, 0.3006 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.55, H 9.93.

Gef. » 67.67, » 9.93.

Das dieser Säure entsprechende Amid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 68—69°. 7.5 g Amid lieferten 8 g Urethan mit dem Sdp. 124—125° bei 23 mm und dem Schmp. ca. 33°.

0.3358 g Subst.: 24.0 ccm feuchten Stickstoff (15°, 756 mm).

C₉H₁₇O₂N. Ber. N 8.20. Gef. N 8.33.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1542 [1897].

²⁾ Zelinsky, diese Berichte **34**, 2880 [1901]; Sabatier und Mailhe Compt. rend. **138**, 1326. Letztere geben dafür den Schmp. 12° an.

³⁾ Vergl. Sabatier und Mailhe, Compt. rend. **1905**, I, 840.

⁴⁾ N. Zelinsky und J. Gutt, Journ. d. Russ. physik.-chem. Gesellsch. **1906**, 477.

Aus 7 g Urethan wurden 3.5 g reines 1-Methyl-1-amino-cyclohexan mit dem Sdp. 142—142.5° (750 mm) erhalten.

$$d_4^{20} = 0.8565, d_4^{10} = 0.8652, n_D^{20} = 1.4547.$$

Daraus Mol.-Refr. = 35.70. Ber. für $C_7H_{15}N$ 35.72.

Das Platinchloriddoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; es fällt bei dem Erkalten seiner konzentrierten heißen Lösung aus und stellt tiefgelbe Nadeln vor, die sich um 260° zersetzen.

0.1542 g Sbst.: 0.0475 g Pt.

$C_{14}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.63. Gef. Pt 30.80.

Das Goldchloriddoppelsalz ist nicht so leicht löslich. Es schmilzt bei ca. 225° unter Zersetzung.

0.3526 g Sbst.: 0.1532 g Au.

$C_7H_{16}NAuCl_4$. Ber. Au 43.53. Gef. Au 43.45.

Die Benzoylverbindung desamins, aus schwachem Weingeist umkristallisiert, bildet schneeweiße Nadeln und schmilzt bei 101—101.5°.

Dasselbe tertiäre Amin wurde aus der entsprechenden Nitroverbindung von W. Markownikoff¹⁾ erhalten; nach den Angaben dieses Gelehrten siedet es bei 141°, und sein Platindoppelsalz soll ein Mol. Krystallwasser enthalten. Dagegen ist das von mir erhaltene Doppelsalz wasserfrei.

Zur leichteren Übersicht einiger erhaltener Zahlen möge folgende tabellarische Zusammenstellung dienen.

	Ortho	Meta	Para	Primär	Tertiär
Siedepunkt desamins .	149° (760)	150° (747)	150° (743)	163° (760)	142° (750)
Spez.-Gew. bei 20° . .	0.8566	0.8456	0.8472	0.8702	0.8565
Schmelzpunkt der Benzoylverbindung . .	146°	163°	180°	107°	101°

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. N. Zelinsky, in dessen Laboratorium diese Versuche ausgeführt worden sind, spreche ich für manches kostbare synthetische Ausgangsmaterial und die vielen nützlichen Ratschläge meinen lebhaftesten Dank aus.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 302.