

Stehen schied sich der Farbstoff aus. Seine Lösung färbte Seide gelb, Wolle und Baumwolle dunkelgelb.

0.1552 g Sbst.: 0.0028 g  $\text{NaSO}_4$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2\text{Na}$ . Ber. Na 5.52. Gef. Na 5.53.

Natriumsalz der  $\gamma$ -Stilbazol-*o*-azo- $\beta$ -naphthol-monosulfosäure (Schäffersche Säure); der Farbstoff schied sich in roten Flocken ab und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Seine Lösung färbt Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle gelbbraun.

0.132 g Sbst.: 0.0217 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_4\text{Na}$ . Ber. Na 5.10. Gef. Na 5.33.

Natriumsalz des  $\gamma$ -Stilbazol-*o*-azo- $\alpha$ -naphthols, aus der obigen Diazolösung und  $\alpha$ -Naphthol in Natronlauge. Der Farbstoff schied sich nach kurzer Zeit in Blättchen ab. Seine Lösung färbt Seide wie Wolle hellgelb.

0.1222 g Sbst.: 0.0231 g  $\text{NaSO}_4$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{ONa}$ . Ber. Na 6.17. Gef. Na 6.24.

Natriumsalz der  $\gamma$ -Stilbazol-*o*-azo- $\alpha$ -naphthol-monosulfosäure; aus der obigen Diazolösung und  $\alpha$ -Naphthol-monosulfosäure in Natronlauge. Gelber Farbstoff.

0.1235 g Sbst.: 0.0201 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_4\text{Na}$ . Ber. Na 5.1. Gef. Na 5.28.

## 701. Al. Faworsky und I. Borgmann: Zur Frage über isomere Umwandlungen.

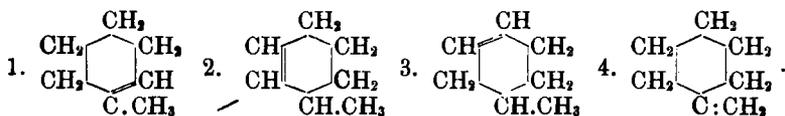
(Eingegangen am 25. November 1907.).

### Über Methylen-cyclohexan.

Die Reaktionen Grignards einerseits und die Versuchsbedingungen andererseits, welche Sabatier zur Reduktion von aromatischen Verbindungen zu hexahydroaromatischen ausgearbeitet hatten, haben ein weites Feld von Untersuchungen im Gebiet der Terpene und der ihnen verwandten Verbindungen eröffnet und eine Reihe von Arbeiten hervorgerufen, welche die Aufklärung der Konstitution derartiger Verbindungen zum Zweck hatten. Zu denselben gehören unter anderen die Untersuchungen über die Konstitution der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  mit einem sechsgliedrigen Kohlenstoffring (die Heptanaphthylene). Die vorliegende Untersuchung betrifft einen dieser Kohlenwasserstoffe, nämlich das Methylen-cyclohexan, und zeigt unter anderem, wie vorsichtig man bei der Lösung von Fragen über die

Konstitution von Reaktionsprodukten sogar in dem Falle sein muß, wenn die Konstitution des synthetischen Ausgangsmaterials keine Zweifel erregt. Beim Übergang von gesättigten Verbindungen zu ungesättigten oder bei dem umgekehrten Übergang kann man über die Konstitution der sich bildenden Produkte nur in dem Falle völlige Gewißheit haben, wenn nach einer allseitigen Untersuchung ihrer Bildungsreaktion die Möglichkeit isomerer Umwandlungen vollkommen ausgeschlossen ist. Die Oxydationsmethode welche vom verstorbenen G. Wagner ausgearbeitet war, ist bis jetzt die einzige, welche richtige Schlußfolgerungen ermöglicht, sie ist aber leider keine quantitative Methode und bewahrt deshalb in einzelnen Fällen auch nicht vor Irrtümern.

Theoretisch sind vier Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $C_7H_{12}$  mit einem sechsgliedrigen Ringe möglich:



Von diesen vier Isomeren ist die Konstitution des ersten und des dritten mehr oder weniger sicher festgestellt, das zweite Isomere ist nur im Gemisch mit dem ersten dargestellt worden; was das vierte Isomere, das Methylcyclohexan, betrifft, so ist dasselbe zwar von Sabatier, Wallach, sowie Zelinsky und Gutt beschrieben, aber, wie aus den unten mitgeteilten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, bis jetzt noch nicht in reinem Zustande abgeschieden, vielmehr in den erwähnten Arbeiten nur im Gemisch mit dem ersten Isomeren, dem Methylcyclohexen-1,2, erhalten worden.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes diente bei unseren Versuchen das nach Sabatier durch Reduktion von Phenol dargestellte Cyclohexanol. Eine Abweichung von dem Verfahren von Sabatier bestand nur darin, daß anstatt von molekularem Nickel nickelierter Asbest angewandt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde zur Abscheidung des Phenols mit Wasserdampf über Alkali abdestilliert; die Ausbeute des auf diese Weise abgeschiedenen Rohproduktes betrug nach einer einmaligen Hydrogenisation 75—78 %.

Um das Reaktionsprodukt vom Keton zu befreien, mußte eine nochmalige Hydrogenisation vorgenommen werden, worauf das Cyclohexanol bei  $161^\circ$  siedete, bei  $+20^\circ$  schmolz und mit Semicarbazid keine Ketonreaktion gab. Durch Erhitzen auf  $100^\circ$  mit einer bei  $0^\circ$  gesättigten, wäßrigen Bromwasserstofflösung wurde der Alkohol in das entsprechende Bromid übergeführt, das unter gewöhnlichem Druck

bei 163—165.5° ohne Zersetzung siedete und das spez. Gewicht  $d_0^0 = 1.3604$  hatte.

Aus dem erhaltenen Bromid wurde nach Grignard das Cyclohexylcarbinol dargestellt, zu welchem Zweck das Bromid in Gegenwart von Äther mit Magnesium und darauf mit trockenem Oxymethylen behandelt wurde. Die Ausbeuten an Alkohol waren, wie es oft bei den Reaktionen von Grignard beobachtet wird, schwankend; die beste erhaltene Ausbeute betrug 70% der theoretischen. Das auf diese Weise erhaltene Cyclohexylcarbinol siedete unter einem Druck von 784 mm bei 184—186°. Sei spez. Gewicht war  $d_0^0 = 0.9445$ .

0.2948 g Sbst.: 0.7937 g CO<sub>2</sub>, 0.2948 g H<sub>2</sub>O. — 0.2291 g Sbst.: 0.6170 g CO<sub>2</sub>, 0.2581 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 73.68, H 12.28.  
Gef. » 73.40, 73.45, » 12.43, 12.51.

Das Refraktionsäquivalent wurde gleich 33.37 gefunden; das theoretisch berechnete Refraktionsäquivalent beträgt 33.74.

Der Essigsäureester des Cyclohexylcarbinols, durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid dargestellt, siedete bei 199—201° unter 740 mm Druck.

#### Methylen-cyclohexan.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde Cyclohexylcarbinol durch Behandlung mit gesättigtem Jodwasserstoff zunächst bei 0°, schließlich unter Erwärmen auf dem Wasserbade in das entsprechende Jodid übergeführt. Das letztere siedete unter 28 mm Druck bei 102—104°, unter 743 mm Druck bei 213° und hatte das spez. Gewicht  $d_0^0 = 1.555$ .

Unter den von Butlerow angegebenen Bedingungen wurde das Jodid darauf mit alkoholischer Kalilösung bearbeitet. Auf 90 g des Jodids wurden 110 g Ätzkali und 150 g Alkohol genommen. Die Reduktionsprodukte wurden von der Kalilösung abdestilliert, das alkoholische Destillat mit einem großen Überschuß von Wasser verdünnt, die obere Schicht mittels einer Pipette abgehoben, mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert, wobei schließlich 20 g einer bei 102—103° unter einem Druck von 760 mm siedenden Fraktion, eine bei 170—180° siedende Fraktion, welche den gemischten Äther des Cyclohexylcarbinols und des Äthylalkohols enthielt, und eine unbedeutende Menge Zwischenprodukte ausgeschieden wurden. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff betrug 51%. Bei einem zweiten Versuch mit 184 g des Jodids wurden 52 g des Kohlenwasserstoffes erhalten, was einer Ausbeute von 62% entspricht.

0.2323 g Sbst.: 0.7437 g CO<sub>2</sub>, 0.2630 g H<sub>2</sub>O. — 0.2715 g Sbst.: 0.8661 g CO<sub>2</sub>, 0.3081 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 87.41, H 12.59.

Gef. > 87.34, 87.05, > 12.67, 12.70.

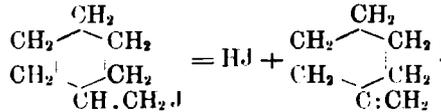
Die Bestimmung des spez. Gewichtes gab  $d_0^0 = 0.8184$ .

Dampfdichte nach V. Meyer: 48.41. Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>: 48.0.

Refraktionsäquivalent: 32.01, ber. 30.12.

D. h. das gefundene Refraktionsäquivalent betrug 1.89 mehr als das berechnete, was auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hinweist.

Auf Grund der Bildungsreaktion muß der erhaltene Kohlenwasserstoff die Konstitution des Methylene-cyclohexans haben.



Die Reaktionen des Kohlenwasserstoffes und die Eigenschaften seiner Derivate bestätigen vollkommen diese Konstitution.

Bei der Behandlung der mit einer Kochsalzkältemischung abgekühlten ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffes mit Brom wurde das entsprechende Bromid C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> erhalten. Nach der fraktionierten Destillation siedete das Bromid unter einem Druck von 27 mm bei 121.5—123°. Die Ausbeute betrug 88 % der theoretischen.

0.2748 g Sbst.: 0.4028 g AgBr. — 0.1879 g Sbst.: 0.2741 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 62.47. Gef. Br 62.38, 62.08.

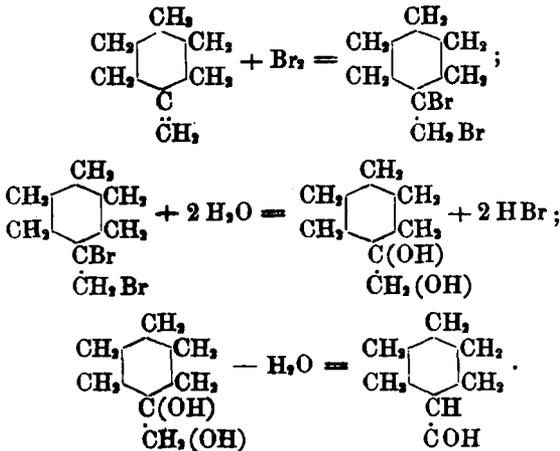
Das spez. Gew. betrug  $d_0^0 = 1.7156$ .

Zur Bestimmung der Konstitution des Bromids und folglich auch des ihm entsprechenden Kohlenwasserstoffes, wurde das Bromid mit einer 10-proz. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung unter Erwärmen auf 75° und sorgfältigem Umschütteln verseift. Nach einem Erwärmen während einer Woche enthielten die mittels Äther extrahierten Verseifungsprodukte noch Brom und gaben bei der Destillation unter einem Druck von 18 mm eine bei 95—125° siedende Fraktion und einen Rückstand, der bei der weiteren Destillation im Kühler zu Krystallen erstarrte. Die flüssige Fraktion, welche das Bromid enthielt, wurde nicht weiter untersucht; der krystallinische Rückstand wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in gut ausgebildeten Krystalltafeln mit dem Schmp. 76° erhalten, und erwies sich als das dem Methylene-cyclohexan entsprechende primär-tertiäre α-Glykol.

0.1580 g Sbst.: 0.3741 g CO<sub>2</sub>, 0.1556 g H<sub>2</sub>O. — 0.1599 g Sbst.: 0.3799 g CO<sub>2</sub>, 0.1555 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 64.61, H 10.78.  
Gef. > 64.57, 64.78, > 11.02, 10.88.

Die Konstitution des Glykols als eines  $\alpha$ -primär-tertiären Alkohols wird durch eine Umwandlung in einen Aldehyd beim Erhitzen mit einer 1-proz. wäßrigen Schwefelsäure bewiesen. Der Aldehyd konnte auch unmittelbar aus dem Bromid nach Eltekow<sup>1)</sup> durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd erhalten werden. Diese Ergebnisse führten zu dem Schlusse, daß der durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Jodid des Cyclohexylcarbinols erhaltene Kohlenwasserstoff in der Tat Methylencyclohexan ist; die Bildung des Dibromids, des Glykols und des Aldehyds kann dementsprechend durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden.



Zur weiteren Charakterisierung des Methylencyclohexans wurde das ihm entsprechende Chlornitrosit dargestellt und der Kohlenwasserstoff der Oxydation mit einer 1-proz. Kaliumpermanganatlösung unterworfen.

Auf 2 Vol. (2.5 g) des Kohlenwasserstoffs wurden 17 Vol. rauchende Salzsäure und 5 Vol. Wasser genommen; das Gemisch wurde mit Eiswasser abgekühlt und unter fortwährendem Umschütteln allmählich Natriumnitrit bis zum Erscheinen eines nicht mehr verschwindenden Geruchs nach Nitrosylchlorid zugegeben. Dabei wurde eine weiße (schwach bläuliche) krystallinische Masse erhalten, welche, nach dem Waschen auf einem Büchnerschen Trichter mit einer schwachen Natriumcarbonatlösung und darauf mit Wasser, zunächst aus einem Gemisch von Benzol mit Äther und dann aus reinem Benzol umkrystallisiert und dabei in Form von farblosen, tafelförmigen Krystallen

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 10, 229.

erhalten wurde. Die Krystalle schmolzen beim langsamen Erhitzen bei 118°; beim raschen Erhitzen stieg der Schmelzpunkt bis 145°. Sofort nach dem Schmelzen wurde eine stürmische Gasentwicklung und eine völlige Zersetzung der Substanz beobachtet.

0.5341 g Sbst.: 0.4763 g AgCl. — 0.1496 g Sbst.: 0.1330 g AgCl. — 0.2504 g Sbst. (nach Dumas): 19.7 ccm N (20.5°, 760 mm). — 0.2733 g Sbst. (nach Dumas): 21.3 ccm N (19.5°, 766 mm).

$C_7H_{11}NOCl$ . Ber. Cl 21.92, N 8.69.

Gef. » 22.04, 21.98, » 8.98, 9.00.

Durch Einwirkung von Piperidin auf das Chlornitrosit wurde das Piperidid,  $C_7H_{12}NO.NC_3H_7$ , erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 127.5—128° schmolz.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit 1-proz. Kaliumpermanganatlösung gab eine gute Ausbeute des oben beschriebenen primär-tertiären  $\alpha$ -Glykols. Es wurden 7 g des Kohlenwasserstoffs der Oxydation unterworfen. Die Menge des Kaliumpermanganats war so berechnet, daß auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs 1 Atom wirkenden Sauerstoffs kam. Die Oxydation wurde langsam, unter Abkühlung mit Eiswasser vollzogen. Nach Beendigung der Oxydation wurden bei der Destillation mit Wasserdampf keine flüchtigen, in Wasser unlöslichen Produkte erhalten. Die Oxyde des Mangans wurden mittels eines Büchnerschen Trichters abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser wurden mit Äther extrahiert; nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in eine Krystallisationschale gebracht und schied dann sehr gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 76.5° aus. Im ganzen wurden 7 g des Glykols erhalten, was einer Ausbeute von 74 % entspricht. Augenscheinlich ist es das oben beschriebene primär-tertiäre  $\alpha$ -Glykol, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure den entsprechenden Aldehyd bildet. Das Glykol ist ebenfalls von Wallach<sup>1)</sup> erhalten und beschrieben und auch in den Aldehyd übergeführt worden. Nach dem Extrahieren des Glykols wurde die wäßrige Lösung der Oxydationsprodukte durch Abdampfen konzentriert, mit überschüssiger Schwefelsäure angesäuert und wiederum mit Äther extrahiert. Aus dem ätherischen Auszuge wurden 0.15 g einer krystallinischen Säure mit dem Schmp. 140—147° erhalten; nach dem Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren schmolz dieselbe bei 149°, entsprach also ihrem Schmelzpunkt nach der Adipinsäure.

Die Umwandlung des Methylene-cyclohexans in Methylene-cyclohexen-1.2.

Cyclohexylcarbinol hat eine dem Isobutylalkohol und den demselben entsprechenden primären Alkoholen analoge Konstitution. Bei

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **347**, 331.

der unmittelbaren Abspaltung von Wasser, z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinkchlorid, werden bekanntlich aus Isobutylalkohol außer dem normalen Reaktionsprodukt, dem Isobutylene, auch noch die isomeren Kohlenwasserstoffe Pseudobutylene und Äthyläthylen gebildet. Bei der Abspaltung von Jodwasserstoff mittels alkoholischer Kalilösung bildet sich aus dem Isobutyljodid, soweit bis jetzt bekannt ist, ausschließlich das normale Reaktionsprodukt Isobutylene. Angesichts der erwähnten Analogie konnte man bei der Bearbeitung des Jodids des Cyclohexylcarbinols mit alkoholischer Kalilösung die Bildung des Methylencyclohexans erwarten, bei der direkten Abspaltung von Wasser aus dem Cyclohexylcarbinol aber die Bildung eines Gemisches von isomeren Kohlenwasserstoffen und unter anderen des Cycloheptylens, welches dem Pseudobutylene bei der Reaktion des Isobutylalkohols entspricht. Um die Möglichkeit zu haben, dieses Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe näher zu untersuchen, stellten wir zunächst durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Jodid des Cyclohexylcarbinols das Methylencyclohexan dar. Unterdessen hatten Zelinsky und Gutt<sup>1)</sup>, Sabatier<sup>2)</sup> und darauf Wallach<sup>3)</sup> Angaben über Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $C_7H_{12}$  verschiedener Darstellung veröffentlicht. Sabatier, sowie Zelinsky und Gutt hatten ihn aus demselben Cyclohexylcarbinol dargestellt, aus dem wir das Methylencyclohexan erhielten, Wallach durch Zersetzung der Cyclohexenessigsäure; Sabatier, der den Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Zinkchlorid auf den Alkohol erhielt, gibt den Sdp.  $105^\circ$  an, spricht sich über dessen Struktur nicht aus und hatte augenscheinlich, nach dem Charakter dieser Reaktion zu urteilen, ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen in Händen. Zelinsky und Gutt beschreiben in ihrer ersten Mitteilung unter dem Namen Methylencyclohexan einen bei  $110^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoff, den sie durch Einwirkung von Chinolin auf das Jodid des Cyclohexylcarbinols erhielten. Wallach gibt für seinen Kohlenwasserstoff den Sdp.  $106^\circ$  an und hält ihn ebenfalls, auf Grund einer Reihe von Derivaten, für Methylencyclohexan. Die angegebenen Siedepunkte des Kohlenwasserstoffs sind von dem von uns für Methylencyclohexan gefundenen verschieden. Eine besonders starke Abweichung zeigt der Kohlenwasserstoff von Zelinsky und Gutt, der nach seiner Siedetemperatur genau dem von Markownikow<sup>4)</sup> beschriebenen Methylcyclohexen-1.2 entspricht. Infolgedessen konnte vermutet werden, daß dieser Kohlenwasserstoff von Zelinsky und Gutt nichts anderes als das Methyl-

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 476, 1062, 1289.

<sup>2)</sup> Compt. rend. **113**, 344.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **847**, 329.

<sup>4)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **36**, 58.

cyclohexen-1.2 ist und sich bei der Einwirkung von Chinolin auf das Jodid des Cyclohexylcarbinols als Resultat einer isomeren Umwandlung des Methylcyclohexens bildet. Diese Umwandlung konnte entweder unter Einfluß des Chinolins oder auch des bei der Reaktion sich bildenden Chinolinjodhydrats vor sich gehen.

Der direkte Versuch zeigte, daß unser Methylencyclohexan mit dem Sdp. 102—103° beim Kochen mit reinem Chinolin unverändert bleibt.

10 g des Kohlenwasserstoffes wurden in 50 g Chinolin gelöst und an einem Rückflußkühler erhitzt. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit betrug 145°. Der aus der Lösung wieder ausgeschiedene Kohlenwasserstoff siedete bei 102—103°.

Beim Erhitzen aber mit Chinolin, welches Chinolinjodhydrat enthält, wird Methylencyclohexan mit Leichtigkeit in Methylcyclohexen-1.2 umgewandelt. Es wurden 90 g Chinolin, 35 g Chinolinjodhydrat und 15 g Methylencyclohexan mit dem Sdp. 102—103° in Arbeit genommen. Das Gemisch wurde während 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Temperatur des siedenden Gemisches betrug 140°. Der Kohlenwasserstoff wurde sodann abdestilliert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium bei einem Druck von 748 mm destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. 105.5—108° . . . . 3 g
2. 108 —110.5° . . . . 11 »

Eine nochmalige Destillation der zweiten Fraktion gab:

1. 107.5—108° . . . . 1 g
2. 108 —109.5° . . . . 3 »
3. 109.5—110° . . . . 7 »

Die Fraktion 109.5—110° wurde in das Chlornitrosit nach Markownikows Angaben übergeführt, das erhaltene Produkt auf einer porösen Tonplatte abgesaugt und zuerst aus einem Gemisch von Ätlier mit Benzol, dann aus Ligroin umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen, tafelförmigen Krystalle fingen bei der Schmelzpunktsbestimmung an, bei 94.5° zusammen zu backen, schmolzen rasch bei 97.5° und zersetzten sich unter Gasentwicklung bei 115°.

0.1280 g Sbst.: 0.1144 g AgCl. — 0.1621 g Sbst.: 0.1430 g AgCl.

$C_7H_{12}NOCl$ . Ber. Cl 21.92. Gef. Cl 22.10, 21.81.

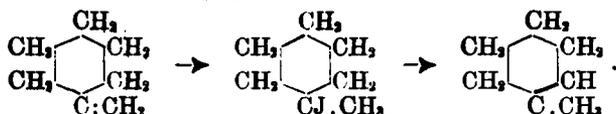
Da Markownikow das Chlornitrosit des Methylcyclohexens-1.2 als einen höchst unbeständigen Körper ohne konstanten Schmelzpunkt beschreibt, mußte derselbe speziell bereitet werden, um ihn mit dem Chlornitrosit vergleichen zu können, welches wir aus dem durch Einwirkung eines Gemisches vom Chinolin mit Chinolinjodhydrat auf Methylencyclohexen dargestellten Kohlenwasserstoff erhielten. Zu

diesem Zwecke wurde das Methylcyclohexen-1.2 durch Erhitzen von Methyl-(1)-cyclohexenol-(1) mit einer wäßrigen Oxalsäurelösung dargestellt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedete bei 110.5—111.5° und 770 mm Druck. Nach Markownikow mit Nitrosylchlorid behandelt, gab er ein Chlornitrosit, das nach seinem bei 97.5° liegenden Schmelzpunkt und seinem Äußeren mit unserem oben beschriebenen Chlornitrosit vollkommen identisch war.

0.1668 g Sbst.: 0.1468 g AgCl. — 0.1657 g Sbst.: 0.1459 g AgCl. — 0.2617 g Sbst.: 20.4 ccm N (25°, 760 mm).

$C_7H_{12}NOCl$ . Ber. Cl 21.92, N 8.69.  
 Gef. > 21.69, 21.78, > 8.70.

Nach diesen Angaben sind beide Chlornitrosite, nämlich das dem Methylcyclohexen-1.2 und das dem Kohlenwasserstoff, welcher als Isomerisationsprodukt des Methylcyclohexans gebildet wird, entsprechende, identisch, und folglich müssen die beiden Kohlenwasserstoffe, also auch der Kohlenwasserstoff von Zelinsky und Gutt, identisch sein. In der Absicht, Methylcyclohexan darzustellen, bearbeiteten Zelinsky und Gutt das Jodid des Cyclohexylcarbinols mit Chinolin, und hielten das unter diesen Bedingungen sich bildende Methylcyclohexen-1.2 für den von ihnen erwarteten Kohlenwasserstoff. Was den Mechanismus der Umwandlung des Methylcyclohexans in Methylcyclohexen-1.2 betrifft, welche bei dessen Erhitzen mit einem Gemisch von Chinolin mit Chinolinjodhydrat und auch bei der Reaktion des Chinolins mit dem Jodid des Cyclohexylcarbinol eintritt, so läßt sich derselbe nach unserer Ansicht folgendermaßen auffassen. Das Methylcyclohexan kann, als ein zu Additionsreaktionen befähigter, ungesättigter Kohlenwasserstoff, dem Chinolinsalz, als einer verhältnismäßig unbeständigen Verbindung, die Elemente des Jodwasserstoffs entziehen, unter Bildung des Jodids des tertiären Methylcyclohexanols, welches seinerseits an das freie Chinolin Jodwasserstoff abgibt, wobei dann schließlich 1.2-Methylcyclohexen gebildet wird:



Diese Umwandlung muß unkehrbar sein, wenn man analoge Fälle von isomeren Umwandlungen, welche in unserem Laboratorium untersucht wurden, berücksichtigt, und kann außerdem auch noch weiter gehen, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß in dem resultierenden Gemisch der Kohlenwasserstoffe  $C_7H_{12}$  nicht nur Methylcyclohexan und Methylcyclohexen-1.2, sondern auch die beiden anderen Isomeren, die Methylcyclohexene-2.3 und -3.4 vorhanden sind.

Die Mengen der anderen Isomeren, außer dem unter diesen Bedingungen am meisten beständigen Methylcyclohexen-1.2, erwiesen sich aber als so unbedeutend, daß sie durch fraktionierte Destillation aus der verhältnismäßig geringen Menge des verfügbaren Materials nicht abgeschieden werden konnten. So konnten z. B. nach dem Erhitzen von 20 g des bei 110° siedenden Methylcyclohexens-1.2 mit einem Gemisch von Chinolin mit Chinolinjodhydrat durch wiederholte Fraktionierung nur 0.5 g einer bei 105—108° siedenden Fraktion, welche augenscheinlich das Methylcyclohexan enthielt, abgeschieden werden. Dabei muß bemerkt werden, daß bei der Annahme des erwähnten Reaktionsmechanismus, der Verlauf der isomeren Umwandlung des Methylcyclohexans eine große Ähnlichkeit mit der Gleichgewichts-isomerie aufweist, welche beim Erhitzen der Bromhydrine<sup>1)</sup> beobachtet wird, denn auch hier kann man die isomere Umwandlung auf die Abspaltung der Elemente von Jodwasserstoff aus dem Jodhydrin und deren Wiederanlagerung in verschiedenen Richtungen zurückführen. Der Unterschied besteht nur darin, daß bei den Bromhydrinen die Zersetzung durch die hohe Temperatur und die Gegenwart von Bromwasserstoff als Katalysator hervorgerufen wird, hier aber die Wirkung des Bromwasserstoffs dem Chinolin zukommt. Die Analogie erscheint noch größer bei der Annahme, daß das Chinolinjodhydrat in einer Lösung von Chinolin bei 145° zum Teil in Chinolin und Jodwasserstoff dissoziiert ist.

Bei der Behandlung des Jodides des Cyclohexylcarbinols mit einer alkoholischen Kalilösung auf dem Wasserbade wird folglich das bei 102—103° (korrigiert) siedende Methylcyclohexan gebildet; bei der Behandlung desselben Jodides mit Chinolin werden, statt des Methylcyclohexans, die Produkte seiner isomeren Umwandlungen, und zwar zum größten Teil das Methylcyclohexen-1.2, erhalten.

Wie oben erwähnt, hat Wallach unter dem Namen des Methylcyclohexans einen Kohlenwasserstoff beschrieben, den er durch Zersetzung der Cyclohexanessigsäure erhielt. Wallach gibt den Siedepunkt zu 105—106° an. Derselbe Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 106—107° wurde auch von Zelinsky und Gutt beobachtet. Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat erhielt Wallach mit einer Ausbeute von 50% das bei 76° schmelzende primär-tertiäre  $\alpha$ -Glykol — dasselbe, welches wir mit einer Ausbeute von 74% durch Oxydation unseres bei 102—103° siedenden Methylcyclohexans gewonnen haben.

Andere Oxydationsprodukte gibt Wallach nicht an. Zelinsky und Gutt erhielten bei der Oxydation ihres Kohlenwasserstoffs außer

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 39, 469; Ann. d. Chem. 354, 325.

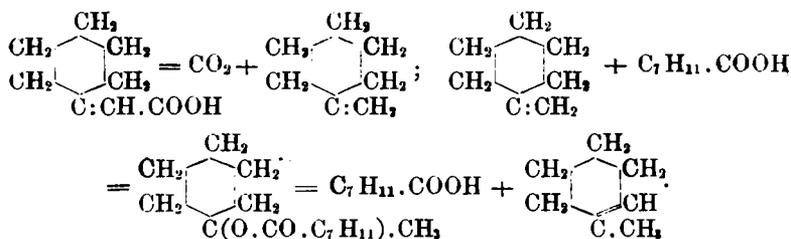
dem Glykol noch Cyclohexanon und  $\delta$ -Acetylvaleriansäure. Welche Konstitution könnten nun diese Kohlenwasserstoffe haben? Schon ihre Oxydationsprodukte weisen darauf hin, daß die Kohlenwasserstoffe aus einem Gemisch des bei 102—103° siedenden Methylencyclohexans und des bei 110—111° siedenden Methylcyclohexens-1.2 bestehen (möglicherweise mit einer geringen Beimengung der andern Isomeren). Das erstere gibt bei der Oxydation hauptsächlich das primär-tertiäre  $\alpha$ -Glykol, das zweite — die von Zelinsky und Gutt erhaltene  $\delta$ -Acetylvaleriansäure. Daß der bei 105—106° siedende Kohlenwasserstoff aus einem Gemisch von Isomeren besteht, geht auch aus seiner Bildungsweise hervor. Beim Erhitzen zersetzt sich die Cyclohexen-essigsäure selbstverständlich nicht auf einmal, sondern nur allmählich; das sich bildende Methylencyclohexan wird zum Teil Elemente der Säure, unter Bildung eines Esters, addieren und der Ester in Gegenwart von freier Säure sich wiederum zersetzen, wobei sich vor allem das Methylcyclohexen-1.2 bilden muß. Dieses Zersetzen folgt aus den Versuchen von D. Konowalow<sup>1)</sup>, nach denen Trimethyläthylen mit Essigsäure einen Ester bildet, welcher in Gegenwart von überschüssiger freier Säure eine Zersetzung in Kohlenwasserstoff und Säure erleidet, und auch aus den Versuchen von Zelinsky und Zelikow<sup>2)</sup> über die Zersetzung der Ester in Gegenwart freier Säuren. Die Bedingungen, welche Zelinsky und Gutt für die Darstellung des bei 106—107° siedenden Kohlenwasserstoffs aus der Cyclohexen-essigsäure angeben, können als Bestätigung des Gesagten dienen. Wenn man nämlich die Säure in zugeschmolzenen Röhren bei 300° zersetzt, wird nach ihren Angaben ein Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 110°, d. h. das Methylcyclohexen-1.2, erhalten. In diesem Falle bleibt das sich bildende Methylencyclohexan in Berührung mit der noch unzersetzten Säure und erleidet eine vollständige oder beinahe vollständige isomere Umwandlung. Bei der Zersetzung der Cyclohexen-essigsäure durch Erhitzen in einem offenen Gefäß erhielten sie<sup>3)</sup>, ebenso wie auch Wallach, den bei 106—107° siedenden Kohlenwasserstoff, den sie als Methylencyclohexan ansahen. Augenscheinlich findet auch unter diesen Bedingungen eine isomere Umwandlung statt, dieselbe kann aber nicht weit gehen, denn das sich zunächst bildende Methylencyclohexan entweicht zu einem großen Teil aus der Reaktionssphäre der Säure. Infolgedessen erhält man dabei ein Gemisch isomerer

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 20, 594.

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 34, 721; man vergl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 357, 71.

<sup>3)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38, 1062.

Kohlenwasserstoffe mit einem entsprechenden Siedepunkte. Der Verlauf der Umwandlung läßt sich auf Grund des Gesagten folgendermaßen darstellen:



Daß diese Darstellung über den Reaktionsverlauf berechtigt ist, daß das Methylencyclohexan beim Erhitzen mit Säuren in der Tat eine isomere Umwandlung erleiden kann, beweist folgender direkter Versuch.

7 g Methylencyclohexan mit dem Sdp. 102—103° wurden mit 20 g Benzoesäure im zugeschmolzenen Rohr während 7 Stunden auf 170° erhitzt, die Benzoesäure darauf in überschüssiger 10-prozentiger Kalilauge gelöst und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Dabei werden 5 g eines aus einem Kohlenwasserstoff bestehenden Rohproduktes erhalten, der, mit Calciumchlorid getrocknet, bei der Destillation über metallischem Natrium vollständig bei 107—110° unter einem Druck von 765 mm überging.

In einem andern Versuch wurden 4 g des bei 102—103° siedenden Kohlenwasserstoffs im zugeschmolzenen Rohr mit 20 g Benzoesäure 6 Stunden auf 150° erhitzt. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff gab bei der Destillation folgende Fraktionen:

1. 104—107° . . . . . 0.5 g.
2. 107—110° . . . . . 3 g.

Aus den höheren Fraktionen wurde bei einer nochmaligen Destillation ein Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 109° ausgeschieden, welcher das für Methylcyclohexen-1.2 charakteristische, bei 97.5° schmelzende Chlornitrosit gab; das letztere wurde darauf in das ebenso charakteristische, bei 152° schmelzende Piperidid übergeführt.

Auf Grund alles Gesagten ist Methylencyclohexan der bei 102—103° siedende Kohlenwasserstoff, den wir aus dem Jodid des Cyclohexylcarbinols mittels alkoholischer Kalilösung erhielten. Bei dieser Darstellungsweise erweist sich derselbe beständig, und das alkoholische Alkali hat auf den Kohlenwasserstoff keine isomerisierende Wirkung. Wie uns ein spezieller Versuch gezeigt hat, bleibt derselbe beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr mit alkoholischer Kalilösung auf 170° unverändert.

Zum Schluß einige Worte über die Ansichten, welche Zelinsky und Gutt über die Konstitution unseres Methylencyclohexans geäußert haben. Dieselben halten unsern Kohlenwasserstoff für eine bicyclische

Verbindung, welche man 1.3-Methylencyclohexan (Norcaron, Bicyclo-[0.1.4]-heptan) nennen könnte; als Methylencyclohexan sehen sie den bei 105—106.5° siedenden Kohlenwasserstoff an, der nach Wallach beim Erhitzen der Cyclohexenessigsäure gebildet wird. Beide Kohlenwasserstoffe sind nach ihrer Ansicht verschiedene, individuelle Verbindungen, obgleich nach ihren eigenen Beobachtungen bei der Oxydation dieselben Produkte erhalten werden: das bei 76° schmelzende primär-tertiäre Glykol, Cyclohexanon und  $\delta$ -Acetylvaleriansäure. Nach Zelinsky und Gutt unterscheiden sich beide Kohlenwasserstoffe außer durch ihren Siedepunkt durch ihre verschiedene Beständigkeit beim Erhitzen. Der Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 102—103° bleibt beim Erhitzen auf 300° unverändert, der bei 105—106° siedende Kohlenwasserstoff ist unter diesen Bedingungen weniger beständig und erleidet eine Umwandlung in das bei 110° siedende Methylcyclohexen-1.2. Zu diesem Schluß kommen Zelinsky und Gutt auf Grund der von ihnen gemachten Beobachtung, daß bei der Zersetzung der Cyclohexyl-essigsäure in einem offenen Gefäß der bei 105—106° siedende Kohlenwasserstoff erhalten wird, beim Zersetzen aber derselben Säure in zugeschmolzenen Röhren bei 300° — der Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 110°. Als einen weiteren Beweis der Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe führen Zelinsky und Gutt die Umwandlung des bei 102—103° siedenden Kohlenwasserstoffs in den bei 105—106° siedenden bei der Behandlung des ersteren mit Brom und des dabei entstehenden Dibromids mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung an. Aus diesen Tatsachen wird die besprochene Annahme über die Natur der beiden Kohlenwasserstoffe gemacht. Wir enthalten uns augenblicklich der Kritik dieser Auffassung, da wir nicht die Gewißheit haben, daß auch die genannten Verfasser ihre Ansicht weiterhin aufrecht erhalten werden.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Universität, 4/17. November 1907.

## 702. A. Hantzsch und Karl Scholtze: Über farbige und farblose Formen von Silbersalzen der Halogenphenole.

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Die soeben erschienene Arbeit von H. A. Torrey und W. H. Hunter<sup>1)</sup> über die roten und weißen Silbersalze des Tribromphenols nötigt uns zu der folgenden Veröffentlichung, wonach wir nicht nur im wesentlichen die Resultate der genannten Autoren erhalten, son-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4332 ff. [1907].