

Nach fünfständigem Erhitzen wurde der durch das Kohlendioxyd weggeführte Äther wieder ersetzt und unter erneutem Zusatz von 0.5 g Jod weitere drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, während fortwährend Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Die ätherische Lösung wurde sodann abgossen und im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der im Kolben verbleibende Rückstand, zum größten Teil aus unverändertem Magnesiumpulver bestehend, wurde unter Zusatz von etwas Benzol mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde ebenfalls in den Scheidetrichter eingefüllt und die Benzol-Äther-Lösung nach dem Auswaschen mit 100 ccm 10-prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt. Die Natronlaugeschicht wurde nach vorsichtigem Abtrennen filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Der entstehende weiße, flockige Niederschlag ballt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zusammen und wird dadurch leichter filtrierbar. Nach dem Trocknen auf Ton wog die Substanz 0.37 g und zeigte den Schmp. 215°.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Säure in farblosen, zu Aggregaten verwachsenen Prismen vom Schmp. 221—223° (korr. 226—228°). Die Säure schmilzt ohne Bildung von Gasblasen, und erst beim Erhitzen über 250° beginnt wie bei der Triphenylessigsäure sichtbare Abspaltung von Kohlendioxyd.

0.1126 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₂₃H₂₉O₂. Ber. C 83.63, H 6.66.

Gef. » 83.46, » 6.76.

Die Tritolylessigsäure ist der Triphenylessigsäure ganz analog. Sie ist schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Ligroin, leichter löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in heißem Eisessig.

76. Julius Schmidlin und Robert von Escher: Hexahydro-triphenylcarbinol.

[Aus dem Laborat. des Schweizerischen Polytechnikums und Privatlaborat. von Dr. Peitzsch in Zürich.]

(Eingegangen am 7. Januar 1908.)

Die am Triphenylcarbinol und seinen Abkömmlingen von Baeyer, Gomberg und andern beobachteten Erscheinungen (Halochromie, Triphenylmethylbildung), führten uns dazu, auch hydrierte Triphenylcarbinole, in denen Benzolreste durch Hexahydrobenzolreste ersetzt sind, auf analoges Verhalten zu prüfen.

Sabatier und Mailhe¹⁾ haben schon versucht, Monocyclohexyl-diphenylcarbinol, Dicyclohexylphenylcarbinol und Tricyclohexylcarbinol darzustellen. Diese Versuche scheiterten infolge einer eigentümlichen Zersetzlichkeit der Magnesiumverbindung des Cyclohexylhalogenides, welches bei Gegenwart von Ketonen in Cyclohexen übergeht:



So erhielten Sabatier und Mailhe²⁾ bei Anwendung von Benzophenon Benzhydrol, und ebenso wurde das Dicyclohexylketon reduziert. — Bei den Ketonen ist es also die leichte Reduzierbarkeit, welche sie für die angeführte Reaktion unbrauchbar macht. Beim Michlerschen Keton speziell haben wir festgestellt, daß sich bei der Einwirkung der Magnesiumverbindung des Bromcyclohexans ein tief gefärbtes Additionsprodukt bildet, das, nach dem Zersetzen mit Säure, wieder unverändertes Keton abscheidet. Ähnliche Erscheinungen haben Freund und Mayer³⁾ auch bei aliphatischen Grignardschen Verbindungen konstatiert, während Phenylmagnesiumbromid, nach den Versuchen von F. Sachs und L. Sachs⁴⁾, mit Michlerschem Keton in normaler Weise Malachitgrün bildet. Ebenso ist die Magnesiumverbindung des Bromcyclohexans nach unseren Versuchen nicht mit Benzoylchlorid in Reaktion zu bringen, dagegen reagiert sie mit Aldehyden, wie Sabatier und Mailhe⁵⁾ gezeigt haben, in normaler Weise, und wir haben festgestellt, daß auch der Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd das gewünschte Carbinol liefert.

Das Hexahydrotriphenylcarbinol, das sich aus den angeführten Gründen aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Benzophenon nicht erhalten läßt, kann man darstellen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den Hexahydrobenzoesäureäthylester.

Das von uns erhaltene Diphenyl-cyclohexyl-carbinol bildet speißige Krystalle vom Schmp. 71°. Da C. Hell und A. Schaal⁶⁾ kürzlich dieselbe Substanz als ein Öl beschrieben, das sie nicht analysiert haben, so sehen wir uns zu dieser vorläufigen Mitteilung genötigt. Wir gedenken, dieses Carbinol und seine Derivate eingehender zu untersuchen, und haben bereits festgestellt, daß dieses sich ebenso wie Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, nach der Bezeichnungsweise von Baeyer also Halochromie zeigt. Im übrigen sollen die von Hell und Schaal beabsichtigten Versuche zur Darstellung von Dicyclohexylphenylcarbinol und Tricyclohexylcarbinol von unserer Seite keine Störung erfahren.

¹⁾ Compt. rend. **139**, 343 [1904]. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte **39**, 1118 [1906]. ⁴⁾ Diese Berichte **37**, 3090 [1904].

⁵⁾ loc. cit. ⁶⁾ Diese Berichte **40**, 4162 [1907].

Hexahydro-triphenylcarbinol $C_6H_{11} \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$.

Hexahydrobenzoesäure wurde aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Kohlensäure nach der Methode von Zelinsky¹⁾ synthetisch dargestellt. Das hierfür nötige Bromcyclohexan wurde nach der Methode von Baeyer²⁾ durch Erhitzen von Cyclohexanol mit Bromwasserstoff im Rohre gewonnen.

Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumjodid in absolutem Äther, welche aus 15 g Jodbenzol und 1.8 g Magnesiumpulver bereitet wurde, setzten wir 3 g Hexahydrobenzoesäureäthylester in ätherischer Lösung hinzu. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, und nach 3-stündigem Erwärmen wurde die gebildete komplexe Magnesiumverbindung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. — Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb, wie Hell und Schaal konstatiert haben³⁾, ein nichtkrystallisierbares Öl; das Hexahydrotriphenylcarbinol wird hierbei durch das, den gleichen Schmelzpunkt zeigende Biphenyl in Lösung gehalten. Zur Trennung dieser Körper wurde das Öl deshalb 3 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert um das Biphenyl vollständig zu trennen. — Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers in wenig Petroläther gelöst. Nach 2—3 Tagen schieden sich beim Stehen im Kältgemisch farblose, spießige Krystalle von Cyclohexyldiphenylcarbinol ab. Die Krystalle wurden auf Ton abgepreßt, mit wenig Petroläther gewaschen und aus Petroläther wiederholt umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 2 g. Die Substanz schmilzt bei 70—71° (korr. 71—72°); sie ist äußerst leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, und ziemlich leicht löslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol.

Das Hexahydro-triphenylcarbinol unterscheidet sich vom Triphenylcarbinol durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt und dementsprechend größere Löslichkeit. Es gleicht aber darin dem Triphenylcarbinol, daß es sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit gelber Farbe löst.

0.1327 g Sbst.: 0.4162 g CO₂, 0.0979 g H₂O.

C₁₉H₂₂O. Ber. C 85.71, H 8.27.

Gef. » 85.54, » 8.20.

p-Dimethylaminophenyl-cyclohexyl-carbinol,
(CH₃)₂N · C₆H₄ · CH(OH)C₆H₁₁.

9.5 g Bromcyclohexan wurden in ätherischer Lösung mit 2 g Magnesiumpulver und etwas Jod in Reaktion gebracht. Bei Zusatz von 5 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in ätherischer Lösung findet

¹⁾ Diese Berichte, **35**, 2688 [1902]. ²⁾ Ann. d. Chem. **278**, 107 [1893].

³⁾ loc. cit.

lebhaftes Aussieden statt, und es tritt eine gelbe, flockige Fällung auf, die aber bald wieder verschwindet. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure wurde das Reaktionsgemisch mit Ammoniak und Chlorammonium versetzt bis zur stark alkalischen Reaktion. Die ausgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert. Die Substanz bildet kleine, farblose Krystalle vom Schmp. 85—86° (korr. 86—87°). Die Ausbeute betrug 1.8 g. Der Körper ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und ziemlich leicht löslich in warmem Petroläther und Alkohol.

0.2013 g Subst.: 11.6 ccm N (18°, 714 mm.)

$C_{15}H_{23}ON$. Ber. N 6.01. Gef. N 6.24.

Mit dem Michlerschen Keton scheint das Cyclohexylmagnesiumbromid nicht im gewünschten Sinne zu reagieren, sondern es bildet sich, sowohl beim Arbeiten in der Kälte als auch beim Erwärmen ein tiefblau gefärbtes Additionsprodukt, aus dem man nach dem Zersetzen mit Säure das unveränderte Keton zurückerhält.

77. Rudolph Bauer: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. Januar 1908.)

Durch die Abhandlung des Hrn. J. Ostromisslensky: »Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und seine Homologen«¹⁾ bin ich darauf aufmerksam geworden, daß in meiner Arbeit: »Über Oxalsäure-imidchloride«²⁾ als Schmelzpunkt des *p*-Methylisatins fälschlich 155° angegeben ist. Auch das von mir erhaltene *p*-Methylisatin hat den richtigen Schmelzpunkt von 187°, wie Hr. Ostromisslensky bestätigt hat. Ich bedaure das Versehen um so mehr, als Hrn. Ostromisslensky dadurch unnötige Arbeit entstanden ist.

¹⁾ Diese Berichte 40, 4972 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 40, 2650 [1907].