

Natronlauge zu der heißen wäßrigen Lösung dieses Salzes scheidet sich das 4-Benzoyl-iminopyrin in feinen Nadeln aus, die aus Alkohol unter Abschluß der Luft umkrystallisiert wurden.

0.1885 g Sbst.: 23.6 ccm N (12°, 763.5 mm).

$C_{18}H_{17}N_3$ . Ber. N 14.48. Gef. N 15.04.

Das 4-Benzoyliminopyrin bildet kleine gelbe Nadeln, schmilzt bei 155° und zieht an der Luft leicht Kohlensäure an. Es ist leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Äther löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Diese Abhandlung zeigt zugleich, daß man nicht nur Derivate des Antipyrins, sondern auch leicht die entsprechenden Abkömmlinge vieler anderer Pyrine darstellen kann.

#### 451. N. Zelinsky:

##### Über gesättigte Verbindungen der Cyclohexan-Gruppe.

[Aus dem Laborat. für Organische Chemie der Kaiserl. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

##### Über Hexahydrophenyl-propionsäure.

Diese Säure wurde mittels der Reaktion von Natriummalonsäureester auf Cyclohexylcarbinoljodid (Hexahydrobenzyljodid)<sup>1)</sup>, welches folgende Eigenschaften hatte: Sdp. 82—83° bei 10 mm Druck und  $d_4^{19} = 1.5310$ , synthetisch dargestellt.

In Arbeit wurde genommen: 7 g Natrium, 48.1 g Malonsäureester und 68 g Jodid. Nach vierstündigem Erhitzen besaß die alkoholische Lösung der Reaktionsprodukte neutrale Reaktion. Der entstandene Hexahydrobenzyl-malonsäureester ging bei der Destillation hauptsächlich zwischen 145—155° (12 mm) über. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali wurde daraus die in Äther leicht lösliche, zweibasische Säure erhalten, die zwecks Reinigung aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 106.5°, die Ausbeute beträgt 30 g. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch Titrieren mit  $\frac{1}{40}$ -n. Natronlauge kontrolliert, wobei vollkommen gute Resultate für Hexahydrobenzyl-malonsäure erhalten worden sind.

Im Ölbade auf 170° erhitzt, lieferte sie unter Kohlensäureabspaltung Hexahydrophenyl-propionsäure, welche letztere bei der

<sup>1)</sup> J. Gutt, diese Berichte 40, 2067 [1907]; P. Freundler, Bull. soc. chim. (3) 35, 549 [1906].

Destillation ohne Rest bei 143.5° (11 mm) übergang. Im Schnee-Salz-Gemisch erstarrt sie krystallinisch und taut bei Zimmertemperatur wieder auf.

0.1550 g Sbst.: 0.3947 g CO<sub>2</sub>, 0.1412 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.17, H 10.33.

Gef. » 69.45, » 10.20.

$d_4^{20} = 0.9966$ ;  $n_D^{20} = 1.4634$ .

Das Amid der Hexahydrophenylpropionsäure, aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert, bildet dünne, weiche Nadeln, die bei 120° (korr.) schmelzen.

Bei der Ausführung dieser Synthese hat mir Hr. stud. N. Chosinsky geholfen, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

### Synthese

der Hexahydro-mandelsäure aus Naphtha-Hexamethylen.

Als Ausgangsmaterial diente mir ziemlich reines Naphtha-Hexamethylen, das aus kaukasischer Naphtha herausfraktioniert war und folgende Eigenschaften aufwies: Sdp. 80.5—81.5° (korr.) und  $d_{(15)} = 0.760$ . Die Reaktionen, welche von ihm zu dem Hexahydrobenzaldehyd geführt haben, können durch folgende Reihe Umwandlungen ausgedrückt werden<sup>1)</sup>:



### Hexahydro-mandelsäure

(mitbearbeitet von Hrn. stud. D. Schwedoff).

17 g Hexahydrobenzaldehyd wurden in die Bisulfitverbindung verwandelt; letztere wurde mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und unter Umrühren allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 14 g Cyankalium versetzt. Die Reaktion war nach einer halben Stunde beendet; die Bisulfitverbindung ging ziemlich schnell in Lösung, während das entstehende Nitril sich als Ölschicht abschied. Das abgehobene und mit Äther aufgenommene Nitril wurde mit 4 Volum konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bearbeitet. Nach dem Abrauchen der Salzsäure setzten sich in der abgekühlten wäßrigen Lösung sehr viel kleine Krystalle nieder. Im ganzen wurden 13 g Säure in reinem Zustande gewonnen. Sie ist in Äther schwer löslich, dagegen leicht in heißem Wasser, aus welchem

<sup>1)</sup> N. Zelinsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 434 [1903]; Zelinsky und Gutt, diese Berichte **40**, 3050 [1907].

sie in silberglänzenden Schuppen erhalten wird. Besonders gut kristallisiert sie aus Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°.

0.152 g Subst.: 0.338 g CO<sub>2</sub>, 0.1245 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60.76, H 8.86.

Gef. » 60.64, » 9.10.

### Über Hexahydrophenyl-nitromethan.

Phenyl-nitromethan und *m*-Nitrophenyl-nitromethan waren bekanntlich die ersten Nitrokohlenwasserstoffe, deren allseitiges Studium durch Holleman<sup>1)</sup> und Hantzsch<sup>2)</sup> mit seinen Mitarbeitern zur Entdeckung der Isonitro- oder richtiger *aci*-Nitroparaffine<sup>3)</sup> geführt hat. In Anbetracht der großen Änderung des allgemeinen chemischen Charakters von Substanzen beim Übergang von aromatischen Verbindungen zu hexahydroaromatischen schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, Hexahydrophenylnitromethan darzustellen und zu untersuchen, ob in freiem Zustand stabiles, echtes Hexahydrophenylnitromethan unter dem Einfluß von Alkalien in einigermaßen labiles *aci*-Hexahydrophenylnitromethan überzugehen fähig sei.

Zur Darstellung von Hexahydrophenyl-nitromethan<sup>4)</sup> wurden 112 g Hexahydrobenzyljodid (Sdp. 82—83° bei 10 mm Druck) mit etwas mehr als der theoretischen Menge (83 g anstatt 77 g) Silbernitrit, das vorher bei 110° getrocknet wurde, in Reaktion gebracht. Das Silbernitrit wurde in kleinen Portionen in das Jodid eingetragen, wobei die Reaktion von merklicher Temperatursteigerung und schwacher Ausscheidung von Stickstoffoxyden begleitet wurde. Nachdem unter öfterem Umschütteln alles Silbernitrit hinzugegeben war, wurde das Gemisch ungefähr 6 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Je nach dem Fortschreiten der Einwirkung wird der feste Niederschlag immer kompakter, das flüssige Reaktionsprodukt dagegen beweglicher und dunkler gefärbt. Die Flüssigkeit wurde abgossen und der Niederschlag mit Äther ausgezogen. Nach Verjagen des letzteren wurde das gesamte Reaktionsprodukt in 120 g Methylalkohol, der 7 g Natrium aufgelöst enthält, gebracht. Da sich kein Niederschlag von Natriumsalz gebildet hatte, wurde nach Zugabe von Wasser der Methylalkohol und der Salpetrigsäureester mehrfach wiederholt mit Äther ausgezogen, die wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Nitrokohlenwasserstoffs mittels Kohlensäure zersetzt und das gesuchte Nitropro-

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. **13**, 401 [1894]; **14**, 129 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 699, 2251 [1896]; **32**, 575, 607 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 998 [1905].

<sup>4)</sup> S. darüber mein kurzes Referat in Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 1171 [1907].

dukt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers restierte eine braune Flüssigkeit, aus der durch fraktionierte Destillation der Hauptanteil mit der Siedetemperatur  $98^{\circ}$  bei 10 mm Druck erhalten wurde. Auf diese Weise wurden 10 g an reinem Nitroprodukt gewonnen, was nur 14% der theoretischen Ausbeute ausmacht.

0.1432 g Sbst.: 0.3087 g  $\text{CO}_2$ , 0.1160 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1785 g Sbst.: 15.7 ccm N ( $19^{\circ}$ , 739 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Ber. C 58.70, H 9.16, N 9.79.

Gef. » 58.82, » 9.01, » 9.80.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 1.0473 \\ n_D^{20} = 1.4688 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 38.04. \\ \text{Ber. für } \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 = 37.89. \end{array}$$

Hexahydrophenyl-nitromethan besitzt den ausgeprägten Geruch der Nitrokohlenwasserstoffe und erinnert eher an Nitrobenzol als an Nitroparaffine. Es löst sich ziemlich leicht in Alkalien mit goldgelber Farbe auf. Unter dem Einfluß von alkoholischer Alkoholat-lösung tritt diese Färbung sofort auf. Aus seinen Salzen wird es durch Säuren in der ihm entsprechenden labilen *aci*-Form als schweres, goldgelbes Öl ausgeschieden, das die charakteristische Reaktion — rötlichviolette Färbung — mit Eisenchlorid zeigt. *aci*-Hexahydrophenylnitromethan ist ziemlich beständig. Es kann mit Wasser aufgeköcht werden und gibt danach doch diese Reaktion. In der Kälte verwandelt es sich langsam im Laufe von Tagen in die echte Form des Hexahydrophenyl-nitromethans.

Ob die substituierten Hexahydrophenylnitromethane verhältnismäßig stabile und krystallinische *aci*-Formen geben können, wird durch weitere Untersuchung aufgeklärt werden.

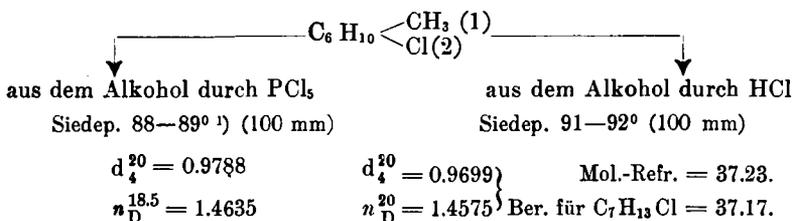
#### Über *cis-trans*-Isomerie bei Hexahydro-*o*-toluylsäure.

Die bis jetzt bekannte Hexahydro-*o*-toluylsäure mit dem Schmp.  $50-52^{\circ}$  scheint der *trans*-Reihe anzugehören. Sie ist zuerst von Sernoff<sup>1)</sup> aus *o*-Toluylsäure durch Reduktion mit Natrium in Amylalkohol und neuerdings von Gutt<sup>2)</sup> aus dem Chlorid des Methyl-(1)-cyclohexanols-(2) durch Vermittlung der magnesiumorganischen Verbindung erhalten worden. Aus demselben Chloride, das aber auf anderem Wege und zwar durch Erhitzen des Methyl-(1)-cyclohexanols-(2) auf  $120-130^{\circ}$  mit rauchender Salzsäure erhalten wurde, habe ich die flüssige, auch beim Abkühlen nicht erstarrende Form dieser Säure dargestellt.

Somit erscheinen die Chloride, je nachdem sie mittelst Phosphorpentachlorid oder durch Einwirkung von Salzsäure erhalten

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 70.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 2065 [1907].

werden, nicht identisch, sondern stereoisomer. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Chloride unterscheiden sich scharf von einander:



Das Chlorid 91—92° (100 mm) lieferte bei der Reaktion mit Magnesium und Kohlensäure eine sehr gute Ausbeute an flüssiger Hexahydro-*o*-toluylsäure, die ohne Rest bei 122—123° (10 mm) übergegangen ist.

0.1940 g Sbst.: 0.4814 g  $CO_2$ , 0.1732 g  $H_2O$ . — 0.1541 g Sbst.: 0.3800 g  $CO_2$ , 0.1386 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_2$ . Ber. C 67.60, H 9.86.  
 Gef. » 67.63, 67.43, » 9.92, 9.99.

$d_4^{20} = 1.0090$  } Mol.-Refr. = 38.42.  
 $n_D^{20} = 1.4580$  } Ber. für  $C_8H_{14}O_2$  = 38.53.

Das Amid der *cis*-Hexahydro-*o*-toluylsäure, das in üblicher Weise erhalten wurde, bildete nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol dünne Nadeln und schmolz bei 151—153°, während das Amid der festen Hexahydro-*o*-toluylsäure (*trans*-Form) bekanntlich bei 180—181° schmilzt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> J. Gutt, loc. cit.

<sup>2)</sup> Anmerkung. Die übrigen Konstanten (Affinitätsgröße und Löslichkeit) der flüssigen Hexahydro-*o*-toluylsäure unterscheiden diess Säure scharf von allen bekannten isomeren Hexahydro-*o*-toluylsäuren. Die Konstanten aller dieser Säuren werden an anderem Orte zusammengefaßt werden.