

2 g Tryptophan wurden in 1 l Wasser gelöst, das außerdem als Nährsalze 1 g K_2HPO_4 , 0.1 g $MgSO_4$ und Spuren von $NaCl$ und Fe_2Cl_6 enthielt. In die durch mehrfaches Kochen sterilisierte, abgekühlte Lösung wurde aus einer sterilen Pipette unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen 25 ccm Äthylalkohol eingetragen und dann Spuren einer Reinkultur von *Willia anomala* Hansen eingimpft. Die bei Zimmertemperatur aufbewahrte Flüssigkeit trübte sich in wenigen Tagen stark, und die Hefe zeigte dann in der Folgezeit ein sehr gutes Oberflächenwachstum. Nach 1½ Monaten war eine starke Haut gebildet und es machte sich starker Estergeruch bemerkbar. Der Versuch wurde dann abgebrochen und die entstandene Hefe, die zum Teil aus stark braun gefärbten, aber sonst normalen Zellen bestand, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es hatte sich 0.80 g Hefetrockensubstanz mit 0.0472 g Stickstoff gebildet. Das Filtrat von der Hefe wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, nach Verdunsten des Alkohols der erhaltene Sirup stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem Äther ließ sich ein schnell erstarrendes, gelbes Öl gewinnen, das, nach dem obigen Verfahren behandelt, ca. 0.6 g reines Tryptophol vom Schmp. 59° und allen sonst beschriebenen Eigenschaften lieferte.

121. Julius Schmidlin und Robert von Escher: Hexahydro-triphenylmethan und seine Derivate.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenössischen Techn. Hochschule und Privatlaboratorium von Dr. Keller in Zürich.]

(Eingegangen am 12. März 1912.)

Bei direkter Hydrierung des Triphenylmethans nach der Methode von Sabatier und Senderens erhielt M. Godchot¹⁾ das Octadekahydro-triphenylmethan neben Dodekahydro-triphenylmethan.

Wir haben nun das Hexahydro-triphenylmethan (Cyclohexyl-diphenyl-methan) durch Reduktion des von uns²⁾ beschriebenen Hexahydro-triphenylcarbinols dargestellt. Man gewinnt es auch durch Reduktion des seinerzeit von Hell und Schaal³⁾ beim Versuch zur Darstellung von Hexahydro-triphenylcarbinol erhaltenen Cyclohexyliden-diphenyl-methans.

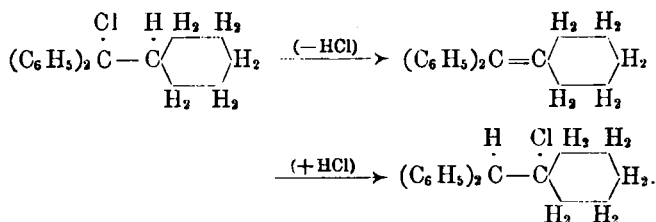
Die Hydroxylgruppe des Hexahydro-triphenylcarbinols zeigt eine große Beweglichkeit, die aber wegen der Nachbarschaft des Cyclohexanrings keine Substitution zuläßt, sondern immer unter Wasserabspaltung zum Cyclohexyliden-diphenyl-methan führt. Chlor-

¹⁾ M. Godchot, Bl. [4] 7, 956 [1910].

²⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 41, 449 [1908].

³⁾ Hell und Schaal, B. 40, 4162 [1907].

wasserstoff bildet schon bei gelindesten Einwirkung den ungesättigten Kohlenwasserstoff, ohne daß sich ein Carbinolchlorid isolieren läßt. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff oder direkt auf das Carbinol in der Hitze erhält man durch glatte Addition statt des ganz unbeständigen Carbinolchlorids das isomere [Chlor-cyclohexyl]-diphenyl-methan, dessen Chloratom sehr fest gebunden ist:



Das Hexahydro-triphenylcarbinol färbt sich, wie wir¹⁾ schon früher erwähnt haben, mit konzentrierter Schwefelsäure gelb; aber es lag hier nicht eigentliche »Halochromie« vor, denn das Carbinol wird rasch tiefgreifend verändert.

Aus dieser beobachteten großen Unbeständigkeit des Carbinolchlorids und Carbinolsulfats läßt sich auf die Unbeständigkeit der von Hexahydrotriphenylmethan sich ableitenden Farbstoffe schließen, sowohl an Hand der Carboniumtheorie als auch an Hand der chinoiden Auffassung.

Zelinsky und Gutt²⁾ haben diese Frage zuerst aufgeworfen, indem sie die von ihnen zuerst dargestellte Leukobase des Hexahydro-malachitgrüns mit Bleisuperoxyd und anderen Oxydationsmitteln behandelten. Es konnte aber kein Farbstoff in irgend greifbarer Menge erhalten werden; es entstanden nur Spuren eines »graulich-blauen« Pulvers. Zelinsky und Gutt glauben, »daß dieses negative Resultat nicht beweise, daß auch durch fernere Arbeiten die Existenzmöglichkeit von deutlich ausgeprägten Farbstoffen in der hydroaromatischen Reihe nicht erwiesen werden könne.«

Der von Zelinsky und Gutt als Ausgangsmaterial verwendete Hexahydro-benzaldehyd ist sehr schwer zugänglich; wir haben deshalb eine ausgiebigere Methode zur Darstellung des Hexahydro-leukomalachitgrüns ausgearbeitet. Durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf *p*-Dimethylamino-benzaldehyd gewinnen wir das von uns³⁾ bereits beschriebene [*p*-Dimethylamino-phenyl]-

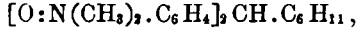
¹⁾ B. 41, 449 [1908].

²⁾ Zelinsky und Gutt, B. 40, 3052 [1907].

³⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 41, 449 [1908].

cyclohexyl-carbinol, welches mit Dimethylanilin zum Hexahydro-leukomalachitgrün kondensiert wird.

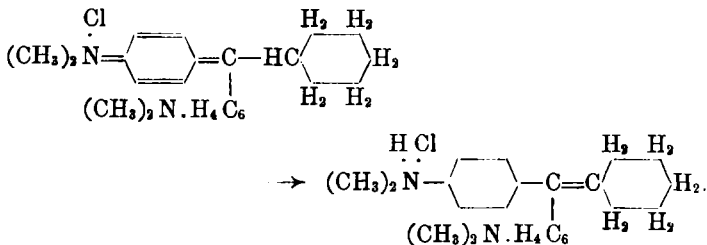
Die Oxydation des Hexahydro-leukomalachitgrüns, mit den verschiedensten Oxydationsmitteln durchgeführt, verläuft nicht glatt, denn wir erhielten bei voller Ausnutzung des zur Farbstoffbildung theoretisch erforderlichen Oxydationsmittels stets den größten Teil der Leukobase unverändert zurück. Die Oxydationsprodukte waren nicht krystallisierbar. Einzig mittels Caroscher Säure erhielten wir ein gut krystallisierendes Oxydationsprodukt, ein Dioxyd,



das dem von Bamberger und Rudolf¹⁾ erhaltenen Dioxyd des Leukomalachitgrüns entspricht, beim Erhitzen ebenfalls Formaldehyd abspaltet, aber zur Farbstoffbildung nicht in näheren Beziehungen steht.

Unter ganz bestimmten Bedingungen erhält man beim Oxydieren der Eisessiglösung der Leukobase des Hexahydro-malachitgrüns mit ganz wenig Bleisuperoxyd oder noch besser mit Ozon eine ziemlich starke Blaufärbung, die nach einiger Zeit wieder, besonders auf Zusatz von Mineralsäuren, verschwindet. Eine Anreicherung des entstandenen blauen Farbstoffs läßt sich nicht erzielen, indem lange bevor die ganze Menge der Leukobase aufgebraucht ist, die Farbe in ein schmutziges, wenig farbkraftiges Braun umschlägt. Die auftretende Blaufärbung zeigt einen schwachen Stich ins Violette; das Absorptionsspektrum ist aber stark verschieden von dem des Krystallvioletts.

Man könnte versucht sein, die Unbeständigkeit des Hexahydro-malachitgrüns auf die leicht erfolgende Umlagerung des chinoiden Farbstoffs in das farblose Cyclohexylden-Derivat zurückzuführen:



Nun gibt aber diese von Wahl und Meyer²⁾ dargestellte Cyclohexylden-Base mit Bleisuperoxyd und Eisessig auch Blaufärbung, die aber viel intensiver und viel beständiger ist als die aus Hexahydro-leukomalachitgrün erhaltene, so daß man diese Cyclohexylden-Base

¹⁾ Bamberger und Rudolf, B. 41, 3295 [1908].

²⁾ Wahl und Meyer, Bl. [4] 7, 28 [1910].

nicht als ein Zwischenprodukt bei der Oxydation des Hexahydroleukomalachitgrüns annehmen darf.

Wahl und Meyer¹⁾ haben das Cyclohexyliden-[tetramethyl-diamino-diphenyl]-methan aus Michlerschem Keton und Cyclohexylmagnesiumbromid in äußerst geringer Ausbeute erhalten. Wir haben den früher bei nur halbstündigem Erwärmen erfolglosen Versuch²⁾ wiederholt und erhielten bei 60-stündigem Erhitzen sehr gute Ausbeuten. Das gleiche Resultat hat inzwischen auch Lemoult³⁾ mitgeteilt, jedoch ohne die wesentliche Bedingung der langen Erhitzungsdauer zu erwähnen.

Lemoult nennt diese Cyclohexyliden-Base eine Leukobase eines Farbstoffs; sie verdient aber diese Bezeichnung ebensowenig wie das Hexahydroleukomalachitgrün, denn die Farbstoffbildung mittels Eisessig und Bleisuperoxyd ist hier ein komplizierter Prozeß, der nicht zu einer einheitlichen Substanz führt.

Experimenteller Teil.

Hexahydro-triphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_{11}$.

a) Darstellung mittels Jodwasserstoff und Phosphor: 5 g Hexahydro-triphenylcarbinol⁴⁾ werden fein pulverisiert und mit 10 g rotem Phosphor und 125 g Jodwasserstoffsäure (196 spez. Gewicht) im Einschlußrohr während sechs Stunden im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt wird hernach mit Äther aufgenommen. Nach öfterem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser wird sie zur Trockne verdampft. Erst nach zweitägigem Stehen im Exsiccator erstarrt der ölige Rückstand zu einer Krystallmasse, die sich aus heißem Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp. 56.5° abscheidet. Die Ausbeute an reinem Hexahydrotriphenylmethan beträgt 2.5 g.

b) Darstellung mittels Natrium und Amylalkohol: 1 g Hexahydrotriphenylcarbinol wurde in 30 g Amylalkohol gelöst und mit 5 g Natrium reduziert unter Erwärmen. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde mit Wasser und Salzsäure ausgeschüttelt, der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther aufgenommen. Die getrocknete Petrolätherlösung ergab einen Eindampfrückstand, der nach drei Tagen in Krystallen erstarrte, die, auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 56.5° zeigten; die Ausbeute betrug 0.5 g.

Mittels Zink und Eisessig gelingt die Reduktion nicht, man erhält nur Diphenyl-cyclohexyliden-methan.

¹⁾ Bl. [4] 7, 28 [1910].

²⁾ B. 41, 450 [1908].

³⁾ C. r. 152, 962 [1911]; vergl. auch C. r. 149, 606 [1909]. Busignies, C. r. 149, 348 [1909].

⁴⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 41, 449 [1908].

Hexahydro-triphenylmethan ist in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther und Ligroin sehr leicht löslich; etwas weniger leicht löst es sich in Alkohol. Der Kohlenwasserstoff bleibt ebenso wie das reine Triphenylmethan in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure vollkommen farblos und unlöslich.

0.1214 g Sbst.: 0.4048 g CO₂, 0.0973 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

C₁₉H₂₂. Ber. C 91.20, H 8.80.
Gef. » 90.94, 90.88, » 8.90, 8.98.

Diphenyl-cyclohexyliden-methan, (C₆H₅)₂C:C₆H₁₀.

Versuche zur Darstellung von Hexahydro-triphenyl-chlormethan.

1 g Hexahydrotriphenylcarbinol wurde in absolut trockenem Petroläther gelöst und in die mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung während zwei Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Petroläthers und Umkrystallisieren erhielt man unverändertes Carbinol vom Schmp. 72°. Wurde derselbe Versuch jedoch unter gelindem Erwärmen wiederholt, so erhielt man Krystalle vom Schmp. 83°, die sich als identisch erwiesen mit dem von Hell und Schaal¹⁾ schon beschriebenen Diphenyl-cyclohexyliden-methan.

1.2 g Carbinol wurden in trockenem Äther gelöst. In die gekühlte Lösung wurde während zwei Stunden Jodwasserstoff eingeleitet. Nach dem Auswaschen und Trocknen der ätherischen Lösung erhielt man nach dem Eindunsten im Vakuum ausschließlich Diphenyl-cyclohexyliden-methan.

Auch beim mehrstündigen Kochen mit Eisessig geht das Carbinol in diesen Kohlenwasserstoff über.

Die Empfindlichkeit des Carbinols beim Erwärmen mit geringen Mengen von Salzsäure und Chloriden geht daraus hervor, daß es nicht gelingt, das Carbinol mittels eines aus Chlorkohlensäureester und Cyclohexyl-magnesiumbromid direkt erhaltenen Hexahydrobenzoesäureesters darzustellen. Trotz sorgfältiger Fraktionierung bleiben dem Hexahydro-benzoesäureester noch geringe Mengen von Chlorkohlensäureester beigemischt, welche bei der Darstellung des Hexahydrotriphenylcarbinols sofortige Wasserabspaltung veranlassen, so daß man beim ganz analogen Versuch statt des Carbinols direkt das Diphenyl-cyclohexyliden-methan erhält. Es läßt sich auf diesem Wege am raschesten darstellen.

0.1882 g Sbst.: 0.6316 g CO₂, 0.1372 g H₂O.

C₁₉H₂₀. Ber. C 91.93, H 8.06.
Gef. » 91.52, » 8.09.

Der Kohlenwasserstoff addiert leicht Brom unter gleichzeitiger Bromsubstitution.

¹⁾ B. 40, 4162 [1907].

Diphenyl-chlorcyclohexyl-methan, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_{10}.Cl$.

2.3 g Diphenyl-cyclohexyliden-methan wurden in 200 ccm Benzol gelöst, und in die siedende Lösung wurde während zwei Stunden ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Benzollösung hinterließ nach dem Abdampfen Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 118—120° schmolzen.

Bei guter Kühlung wirkt Chlorwasserstoff nicht auf die Lösungen des Carbinols; bei mäßigem Erwärmen entsteht Diphenyl-cyclohexyliden-methan, und bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die siedende Benzollösung erhält man direkt das obige Chlorid vom Schmp. 118—120°. Man erhält es am besten bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure im Einschlußrohr bei 100° auf das Carbinolchlorid nach unseren Erfahrungen sehr unbeständig ist und sofort in das Diphenyl-cyclohexyliden-methan übergeht, so muß das vorliegende Chlorwasserstoff-Anlagerungsprodukt des letzteren vom Carbinolchlorid verschieden sein; es entspricht auch durch die große Haftfestigkeit des Chloratoms dem Diphenyl-chlorcyclohexyl-methan.

Das Chlorid bildet farblose, blättrige Krystalle vom Schmp. 118—120° (korr. 120—122°). Es ist in Petroläther und Ligroin schwer löslich; besser löst es sich in warmem Äther; in Benzol und Chloroform ist es leicht löslich. Das Chlorid spaltet beim längeren Kochen mit Wasser kein Halogen ab.

0.1995 g Sbst.: 0.1094 g AgCl.

$C_{19}H_{21}Cl$. Ber. Cl 12.50. Gef. Cl 13.32.

Diphenyl-bromcyclohexyl-methan, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_{10}.Br$.

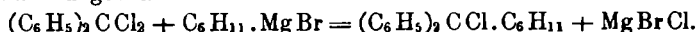
2 g fein pulverisiertes Hexahydrotriphenylcarbinol wurden im Einschlußrohr mit 50 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure während fünf Stunden im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Chloroform herausgelöst, die Lösung mit Wasser geschüttelt und stark eingengt. Nach dem Übergießen mit Äther schieden sich kleine, farblose, glänzende Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Diphenyl-bromcyclohexyl-methan schmilzt bei 123° (korr. 125°) unter Gasabspaltung. Die Substanz ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Heißer Alkohol löst das Bromid leicht, ebenso Benzol und Chloroform schon in der Kälte.

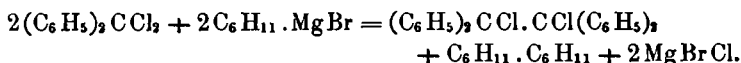
0.1290 g Sbst.: 0.0740 g AgBr.

$C_{19}H_{21}Br$. Ber. Br 24.32. Gef. Br 24.41.

Wir hofften, durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf Benzophenonchlorid das Hexahydro-triphenyl-chlor-methan zu gewinnen:



Wir erhielten statt dessen jedoch *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan¹⁾:



Eine aus 20 g Bromcyclohexan und 4.5 g Magnesium bereitete Lösung von Cyclohexylmagnesiumbromid wurde in 30 g kaltes, mit Äther verdünntes Benzophenonchlorid eingerührt, wobei sofortige Abscheidung von Magnesiumhalogenid erfolgte. Die Lösung ergab 4.5 g reines Dichlor-tetraphenyl-äthan.

Verwendete man die Magnesiumverbindung im Überschuß, so erfolgte die vollständige Entfernung des Chlors aus dem Dichlortetraphenyläthan, und man erhielt ausschließlich Tetraphenyl-äthylen.

0.2019 g Sbst.: 0.6956 g CO₂, 0.1148 g H₂O.

C₂₆H₂₀. Ber. C 93.97, H 6.02.

Gef. » 93.94, » 6.36.

Hexahydro-leukomalachitgrün, [(CH₂)₂N.C₆H₄]₂CH.C₆H₁₁.

6 g *p*-Dimethylaminophenyl-cyclohexyl-carbinol²⁾ werden mit 12 g Dimethylanilin und 18 g Chlorzink in einem Rundkolben innig vermengt und mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr während fünf Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der blaugrün gefärbte Kolbeninhalt wird mit Wasser behandelt, das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abdestilliert und der im Mörser zerkleinerte Rückstand mehrmals mit Äther ausgekocht. Die ätherischen Auszüge, welche auch nach dem Behandeln mit Tierkohle noch eine blaugüne Färbung zeigen, scheiden beim Einengen Nadeln ab, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren vollkommen farblos werden. In nicht ganz reinem Zustand färbt sich das Präparat an der Luft schwach blaugrün. Die Ausbeute beträgt 4 g ganz reines, farbloses Produkt.

Die Substanz bildet farblose, seidenglänzende, dünne Nadelchen vom Schmp. 149—150° (korr. 151.5—152.5°), welche sich als identisch mit dem von Zelinsky und Gutt³⁾ aus Hexahydrobenzaldehyd dargestellten Hexahydro-leukomalachitgrün erweisen.

0.1973 g Sbst.: 0.5943 g CO₂, 0.1651 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 11.5 ccm N (17.5°, 733 mm).

C₂₃H₂₇N₂. Ber. C 82.14, H 9.52, N 8.33.

Gef. » 82.14, » 9.36, » 8.39.

¹⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 43, 1153 [1910].

²⁾ Schmidlin und v. Escher, B. 41, 449 [1908].

³⁾ Zelinsky und Gutt, B. 40, 3052 [1907].

Löst man nur ganz wenig Leukobase in Eisessig und setzt einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so tritt bald eine intensive Blaufärbung ein, die mit überschüssigem Bleisuperoxyd in eine violette und schließlich schmutzig braune Färbung übergeht. Filtriert man vom Superoxyd ab, so erhält man schwach trübe Lösungen, bei welchen die Blaufärbung nach längerer Zeit verschwindet. Noch besser löst man die Leukobase in möglichst wenig Eisessig (einige Tropfen) und leitet über diese Lösung unter Umschwenken lange Zeit Ozon ein, bis das Maximum der Blaufärbung erreicht ist. Beim längeren Einleiten von Ozon färbt sich die Lösung grün und dann hellgelb.

Die blauen Lösungen lassen sich mit Wasser oder Eisessig verdünnen; sie entfärben sich nach einiger Zeit. In anderen Solvenzien als Eisessig läßt sich weder mit Ozon noch mit Bleisuperoxyd die Blaufärbung erhalten.

Es läßt sich stets nur ein kleiner Teil der Leukobase zum blauen Farbstoff oxydieren; [die Oxydation verlief auch bei Verwendung der verschiedensten Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd, Permanganat, Chromsäure nicht glatt und ergab nie ein krystallisierbares Produkt. Die Base konnte auch nicht in ätherischer Lösung mittels Silberoxyd oxydiert werden.

Dioxyd des Hexahydro-leukomalachitgrüns,
 $[O:N(CH_2)_2.C_6H_4]_2CH.C_6H_{11}$.

2.8 g Leukobase wurden mit 11.2 ccm Caroscher Säure, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff auf ein Molekül der Base, und 20 ccm Wasser versetzt. Die Lösung färbte sich nach zwei Tagen schwach rötlichviolett. Sie wurde nach mehrtägigem Stehen mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Dabei fielen schillernde, farblose Krystallschüppchen aus, die abfiltriert und auf Ton getrocknet wurden. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die Substanz bei 162° (korr. 165°) unter Aufschäumen. Die Ausbeute betrug 0.6 g; die ätherische Mutterlauge enthielt viel unveränderte Leukobase.

Das Dioxyd bildet seideglänzende Nadelchen, die beim Erhitzen Formaldehyd abspalten. Mit Bleisuperoxyd und Eisessig färbt sich das Dioxyd wie die Leukobase blau.

Das Dioxyd ist löslich in Säuren; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. In Petroläther, Ligroin und Äther ist die Substanz unlöslich, in kaltem Benzol ist sie schwer, in heißem Benzol ziemlich löslich. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol; in heißem Wasser ist sie nur wenig löslich. Am Licht färbt sich der Körper gelb.

Die Substanz wird im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz gebracht; sie ist ziemlich hygroskopisch.

0.1350 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 718 mm).

C₂₃H₃₂N₂O₂. Ber. C 75.00, H 8.69, N 7.60.
Gef. » 74.91, » 9.12, » 7.91.

Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf das
Keton von Michler.

Cyclohexyliden-[tetramethyldiamino-diphenyl]-methan,
C₆H₁₀:C[C₆H₄.N(CH₃)₂].

Diese Base wurde von Wahl und Meyer¹⁾ bereits dargestellt, aber mit sehr geringer Ausbeute. Wir haben den früher bei nur kurzem Erwärmen erfolglosen Versuch²⁾ unter Anwendung von 60-stündiger Erhitzungsdauer wiederholt und erhielten dabei vorzügliche Ausbeuten.

60 g Bromcyclohexan werden in die Magnesiumverbindung verwandelt, und in deren ätherische Lösung werden 65 g fein pulverisiertes Tetramethyldiamino-benzophenon eingetragen. Nach 60-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und nach dem Abtrennen der Ätherschicht die salzsaure Lösung mit Ammoniak gefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde mit heißem Alkohol extrahiert; die Cyclohexyliden-Base scheidet sich beim Abkühlen der Lösungen zuerst ab, das unveränderte Keton bleibt gelöst. Die Ausbeute an Cyclohexyliden-Base betrug 45 g. Aus Alkohol krystallisiert, erhält man den konstanten Schmp. 147—148° (korr. 149—150°); Wahl und Meyer geben 145° an.

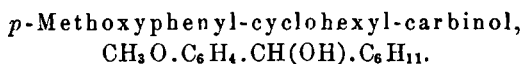
8.9 g Cyclohexyliden-Base wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 7.6 g Bleisuperoxyd oxydiert. Die tiefblaue Lösung wurde unter Zugabe von Eis mit Ammoniak gefällt; der getrocknete, olivgrüne Niederschlag wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Durch Wiederholung dieser Operation gelang die Entfernung des beträchtlichen Aschegehaltes. Die Farbbase scheint nicht einheitlich zu sein, sie konnte nicht krystallisiert erhalten werden; die schwerst löslichen Anteile zeigen das doppelte bis dreifache Molekulargewicht der Ausgangsbasis. In 60-prozentiger Essigsäurelösung unter Zusatz von Natriumacetat erfordert 1 Mol.-Gew. Base zur Erreichung des Maximums der Farbtintensität 5 Atomgew. Brom; in Eisessiglösung wird das Intensitätsmaximum schon mit 2 Atomgew. Brom erreicht, bei Zusatz von 4 Atomgew. Brom wird die Eisessiglösung farblos. Diese

¹⁾ Bl. [4] 7, 28 [1910].

²⁾ B. 41, 450 [1908].

Entfärbung wird durch den Bromwasserstoff bewirkt, denn beim Verdünnen mit Wasser tritt wieder starke Färbung auf.

Wir haben auch versucht, in die saure Farbstoffreihe des hexahydrierten Benzaurins vorzudringen, und stellten zu diesem Zwecke das *p*-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol dar. Diese Substanz ließ sich jedoch nicht glatt mit Phenol kondensieren, weshalb wir besonders in Anbetracht der geringen Ausbeuten keine eingehenderen Versuche mehr vornahmen.



24 g Bromcyclohexan wurden mit 4.8 g Magnesium, absolutem Äther und etwas Jod in Reaktion gebracht. In die filtrierte Lösung wurden 18 g Anisaldehyd eingetropt. Unter lebhafter Reaktion schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich nach längerem Kochen wieder löste. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure schieden sich aus der ätherischen Lösung beim Einengen Krystalle ab, die mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert wurden.

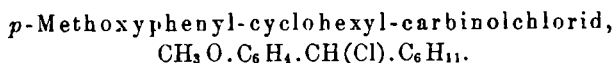
Das Carbinol bildet lange, farblose Nadeln vom Schmp. 90° (korr. 92°). Es ist in kaltem Petroläther schwer, in warmem mäßig löslich. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich.

0.1093 g Subst.: 0.4766 g CO₂, 0.1345 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₂. Ber. C 76.36, H 9.09.

Gef. » 76.60, » 8.88.

Bei der Darstellung des Carbinols erhielten wir ein in großen, rötlichen Prismen krystallisierendes Nebenprodukt vom Schmp. 165° und von der Zusammensetzung: C₂₀H₂₁O₃.



0.1 g *p*-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Nach kurzem Schütteln mit Wasser und Abdampfen des Äthers erhielt man Krystalle vom Schmp. 103°. Dasselbe Chlorid wurde in größerer Menge bei der Darstellung des Carbinols zufällig erhalten, als die ätherische Lösung mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt wurde.

Das Carbinolchlorid schmilzt bei 103° (korr. 104°). Es ist schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol, leichter löslich in Äther und Benzol.

0.2770 g Sbst.: 0.1586 g AgCl.

$C_{14}H_{19}ClO$. Ber. Cl 14.8. Gef. Cl 14.26.

Das bei 103° schmelzende Carbinolchlorid wurde fein pulverisiert und während vier Stunden mit Wasser gekocht. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz die Substanz bei 90° und war identisch mit *p*-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol.

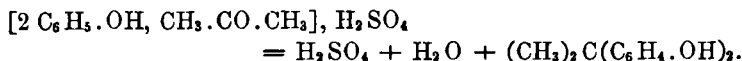
122. Julius Schmidlin und Rudolf Lang: Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufen. II.

[Mittteilung aus dem Chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 12. März 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir mittels der thermischen Analyse die Existenz von organischen Molekülverbindungen nachgewiesen, die sich als Vorstufen von Kondensationsreaktionen zu erkennen gaben; die Molekülverbindung und das Kondensationsprodukt zeigten stöchiometrische Übereinstimmung.

Die Molekülverbindung Phenol-Aceton enthält die beiden Komponenten genau in demselben Verhältnis 2 Phenol : 1 Aceton, wie es das Kondensationsprodukt aufweist, das man durch Zusatz von Schwefelsäure zur Molekülverbindung erhält. Man muß selbstverständlich hier annehmen, daß beim Zusatz von Schwefelsäure noch eine weitere, bisher nicht faßbare, sehr labile Reaktionsstufe, eine Molekülverbindung von Phenol-Aceton mit Schwefelsäure auftritt, die momentan in Schwefelsäure, Wasser und Bis-*p*-oxyphenyl-propan zerfällt:



Derartige Beziehungen zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt lassen sich nur bei sehr leicht kondensierbaren Systemen nachweisen, in anderen Fällen treten wahrscheinlich entweder binäre Verbindungen der einen organischen Komponente mit dem Kondensationsmittel oder ternäre Verbindungen beider organischen Komponenten mit dem Kondensationsmittel als nicht isolierbare Reaktionsstufen auf.

Eine ganze Gruppe von synthetischen Reaktionen zeigt durchwegs stöchiometrische Übereinstimmung zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt.

¹⁾ Schmidlin und Lang, B. 43, 2806 [1910].