

170. A. Skita und W. Berendt: Über die Umwandlung der Aniline in Cyclohexylamine und die Isomerie dieser Basen¹⁾.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 8. Juli 1919.)

J. Houben und A. Pfau²⁾ bemerken in ihrer Abhandlung über die katalytische Wasserstoff-Anlagerung an Oxy- und Amino-benzoesäuren, daß diese Reduktionsmethode weder beim Anilin, noch beim Phenol zufriedenstellende Resultate ergäbe, da unter partieller Ammoniak- bzw. Wasser-Abspaltung neben dem Cyclohexylamin und Cyclohexanol noch erhebliche Mengen Dicyclohexylamin und Cyclohexan gebildet werden.

Diese Bemerkung ist insofern richtig, als P. Sabatier und J. B. Senderens³⁾ nach ihrem pyrogenen Reduktionsverfahren mit Nickel als Katalysator Anilin nur zu einem Drittel in Cyclohexylamin umwandeln konnten. Noch schlechtere Resultate ergab die Sabatiersche Reduktion des *m*-Toluidins⁴⁾, bei der sowohl die primäre, wie auch die beiden sekundären hydroaromatischen Basen wegen Katalysator-Vergiftung nur mehr in geringer Ausbeute erhalten wurden; diese Methode wurde auch weder für die isomeren, noch für kernhomolge Aniline angewandt.

Auch R. Willstätter⁵⁾ konnte mit seinem, in vielen Fällen mit Erfolg angewandten Reduktionsverfahren mit Platinmoor als Katalysator Anilin nur zu 10 % in Cyclohexylamin umwandeln.

Da es somit an einer Reaktion fehlte, welche es ermöglichte, die Aniline in glatter Weise in die korrespondierenden Cyclohexylamine umzuwandeln, haben wir schon vor einigen Jahren damit begonnen, das Reduktionsverfahren unter Verwendung von kolloidem Platin als Katalysator⁶⁾, mit dem bisher zahlreiche aromatische und heterocyclische Stoffe in ihre hydrocyclischen Derivate umgewandelt werden konnten, auch auf die Aniline⁷⁾ auszudehnen.

¹⁾ Diese durch den Krieg unterbrochene Arbeit konnte mit Hilfe eines mir von der Wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg i. Br. zur Verfügung gestellten Betrages wieder aufgenommen und rasch beendet werden; für diese Förderung spreche ich der genannten Gesellschaft auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

A. Skita.

²⁾ B. 49, 2294 [1916].

³⁾ C. r. 138, 457 (C. 1904, I 884); vergl. auch W. Ipatiew, B. 41, 991 [1908].

⁴⁾ C. r. 138, 1258 (C. 1904, II 105).

⁵⁾ R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1475 [1912].

⁶⁾ A. Skita und W. A. Meyer, B. 45, 3589 [1912].

⁷⁾ W. Berendt, Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br.: Über die Hydrierung aromatischer Mono- und Diamine mittels kolloidem Platins [1916].

Wie bei der Reduktion des Zimtaldehyds zu γ -Hexahydrophenylpropylalkohol oder des Chinins zu Dodekahydro-cinchonidin¹⁾, haben wir uns bei diesen Versuchen des »Impfverfahrens« bedient und uns eine gegen Essigsäure selbst beim Kochen beständige kolloide Platinlösung dadurch hergestellt, daß wir eine mit einigen Keimen kolloider Platinlösung geimpfte wäßrige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, die als Schutzkolloid Gummi arabicum enthielt, mit Wasserstoff geschüttelt haben. Die Ultramikronen dieser Lösung, welche das Tyndall-Phänomen deutlich zeigte, sind im Ultramikroskop sichtbar und zeigen lebhaft Brown'sche Bewegungen.

Eine essigsäure Lösung von *p*-Toluidin (9.63 g = 0.09 Mol), die kolloides Platin (1.5 g) neben der durch die Reduktion der entsprechenden Menge Platinchlorwasserstoffsäure entstehenden Salzsäure enthielt, nahm unter einem Druck von 3 Atm. bei 27° die für 3 Mol erforderliche Wasserstoffmenge von 6.78 l²⁾ in 5 Stdn. auf. Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf ein Basengemisch übergetrieben und in Menge von 3 g isoliert; es erwies sich zu 65 % als 4-Methyl-cyclohexylamin vom Sdp. 150–151° und zu 35 % als Di-(4-methyl-cyclohexyl)-amin vom Sdp. 274°.

Durch Zusatz von Chlorwasserstoff wurde nicht nur die erwartete Beschleunigung der Reaktion erzielt, sondern auch die Ammoniak-Abspaltung, die zur Bildung der sekundären Base führte, stark zurückgedrängt, so daß der vorhin beschriebene Versuch bei einem Gehalt von 5.1 g Chlorwasserstoff bereits in 4 Stdn. die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff absorbiert hatte. Der Versuch wurde nach dieser Zeit abgebrochen und aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit das 4-Methyl-cyclohexylamin vom Sdp. 150–151° in einer Ausbeute von 86 % der Theorie als alleiniges Reaktionsprodukt erhalten.

Eine Verminderung der Chlorwasserstoff-Menge des erstgenannten Versuches hatte nicht nur eine Verlängerung der Hydrierungszeit auf 6 Stdn. zur Folge, sondern begünstigte auch die Ammoniak-Abspaltung, so daß bei vollständiger Abwesenheit von Chlorwasserstoff, der aus der kolloiden Platinlösung durch Dialyse entfernt wurde, der Versuch dèrartig verlief, daß die Menge der sekundären Base (53 %) sogar etwas überwog.

Weitere Versuche haben uns gezeigt, daß die Neigung zur Bildung von sekundären Aminen bei den verschiedenen Anilinen verschieden groß ist; bei den Toluidinen ist sie bei der *meta*-Verbin-

¹⁾ B. 48, 1692 [1915]; 49, 1609 [1916].

²⁾ Berechnet für 20° und 738 mm, dem durchschnittlichen Barometerstand für Freiburg i. Br.

dung am größten, bei der *ortho*-Verbindung am kleinsten; beim Anilin ist sie erheblicher als bei den Toluidinen.

Während das Anilin (8.37 g = 0.09 Mol), genau so wie das *p*-Toluidin bei Gegenwart von 1.5 g Salzsäure hydriert, im Verlauf von 3 Stdn. die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff unter Bildung von 40 % Cyclohexylamin und 60 % Dicyclohexylamin aufnahm, verlief dieser Versuch bei einem Gehalt von 5.1 g Chlorwasserstoff innerhalb 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. derart, daß ausschließlich Cyclohexylamin entstand, das in einer Ausbeute von 8 g oder 97 % der Theorie isoliert wurde. Führt man jedoch den erstgenannten Versuch nicht bei Laboratoriumstemperatur (19°), sondern bei einer Temperatur von 55–60° aus, so wird nicht nur die Hydrierungszeit verkürzt, sondern es verschiebt sich auch die Menge der beiden Reduktionsprodukte stark zu Gunsten der sekundären Base, welche zu 78.4 % gebildet wurde.

Durch eine Verringerung der Platin-Konzentration wurde die Hydrierungszeit des Anilins auf 12 Stdn. erhöht, das Mengenverhältnis der Reduktionsprodukte aber nicht wesentlich verschieden erhalten. Dieses änderte sich jedoch, wenn das Anilin nicht in der angegebenen Verdünnung hydriert wurde; eine konzentrierte Auflösung von Anilin in 50-proz. Essigsäure nahm schon bei gewöhnlicher Temperatur die erforderliche Menge Wasserstoff auf unter Bildung von 5 % Cyclohexylamin und 95 % Dicyclohexylamin.

Man hat also im Zusatz von Chlorwasserstoff zu der kolloiden Platinlösung, wie auch im Einhalten bestimmter Konzentrationen und Reaktionstemperaturen Mittel an der Hand, die katalytische Hydrierung der aromatischen Amine derartig zu regulieren, daß entweder das primäre oder das sekundäre alicyclische Amin als Hauptprodukt entsteht, oder daß das primäre Amin ausschließlich gebildet wird.

Unter Verwendung gleicher Platinmengen ist die katalytische Anilin-Hydrierung mit kolloidem Platin mehr als dreißigmal so rasch wie die mit Platinmohr verlaufen. Wenn wir auch von der Anwendung des kolloiden Platins eine bedeutende Verbesserung erwartet haben, schon der einfachen Überlegung folgend, daß ein Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen um so wirksamer ist, je größer seine Oberfläche ist, erfordert diese auffällige Differenz doch noch eine andere Erklärung.

Ohne Zweifel sind die Aniline, wie unsere Versuche in Übereinstimmung mit Bredig gezeigt haben¹⁾, Katalysatorgifte, die sowohl den

¹⁾ Bredig, Anorgan. Fermente.

Nickel-Katalysator, wie auch das Platinmohr durch Vergiftung stark inaktiviert haben. Auch bei unsern Versuchen zur Reduktion der Aniline war kolloides Platin in größerer Konzentration erforderlich, als bei den meisten andern aromatischen Stoffen, so daß wir schließlich dieselbe Platinmenge (1.5 g) wie R. Willstätter und D. Hatt¹⁾ für die Reduktion des Anilins angewendet haben. Unter diesen Bedingungen war aber das aktivere kolloide Platin imstande, die Hydrierung der Aniline so rasch zu bewirken, daß die Aniline noch keine Zeit hatten, den Katalysator wesentlich zu schwächen. Noch stärker tritt die vergiftende Wirkung bei den Diaminen hervor, bei denen zur Erzielung einer glatten Wasserstoff-Aufnahme die Platinmenge auf das Doppelte wie bei den Anilinen gesteigert werden mußte. Dann war aber die Wasserstoff-Aufnahme, die sonst »stecken« blieb, schon in $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde völlig beendet.

Leichter als das Anilin und seine Homologen lassen sich nach dem beschriebenen Verfahren die am Stickstoff alkylierten Aniline, das Mono- und Dimethyl- bzw. Äthyl-anilin, mit kolloidem Platin in ihre alicyclischen Derivate umwandeln. Offenbar ist die antikatalytische Wirkung dieser Stoffe geringer, als die der nicht am Stickstoff alkylierten Basen.

Die Bildung von bicyclischen tertiären Cyclohexylaminen aus diesen sekundären Basen war hierbei von uns nicht beobachtet worden. Auch P. Sabatier und J. B. Senderens erwähnen sie nicht²⁾; die *N*-alkylierten Dicyclohexylamine, welche nach dieser Reaktion entstehen konnten, waren bisher unbekannt: $3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 + 9\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} + \text{NH}(\text{CH}_3)_3$. Wie Versuche gemeinsam mit Hrn. G. Kirchhoff zeigten, konnte durch Erhöhung der Konzentration und der Reaktionstemperatur die Reduktion des Monomethyl-anilins derartig geleitet werden, daß das *N*-Methyl-dicyclohexylamin in einer Ausbeute von 55% zum Hauptprodukt der Reaktion wurde, während ein mit Monoäthyl-anilin in gleicher Weise durchgeführter Versuch das *N*-Äthyl-dicyclohexylamin zu 40% der Theorie lieferte. Dagegen führte die Reduktion eines in diesem Sinne zusammengestellten Versuches beim Dimethyl-anilin nur zu 5% zu der bicyclischen tertiären Base. Beim Diäthyl-anilin konnte unter den gleichen Verhältnissen die Bildung des *N*-Äthyl-dicyclohexylamins überhaupt nicht beobachtet werden, sondern die Reduktion verlief vielmehr wie vorher unter ausschließlicher Bildung des Hexahydro-diäthylanilins.

Das wesentlichste Ergebnis dieser Beobachtungen ist die glatte Herstellung alicyclischer Amine aus den leicht zugänglichen Anilinen,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ C. r. 138, 1258 (C. 1904, II 105).

welche Basen bisher nur auf komplizierterem Wege erhalten werden konnten.

So hat J. Gutt¹⁾ drei isomere Methyl-cyclohexylamine, das inaktive 2- und 4-Methyl-cyclohexylamin, sowie das *l*-3-Methyl-cyclohexylamin²⁾ erhalten, indem er die Chloride der korrespondierenden Cyclohexanole durch Behandlung mit Magnesium und Kohlensäure in die entsprechenden Carbonsäuren und diese über ihre Chloride, Amide und Urethane in die Amine umgewandelt hatte. Das inaktive 3-Methyl-cyclohexylamin hatte Wallach³⁾ schon früher durch Reduktion des Cyclohexanon-oxims oder durch Behandeln von Pulegon mit Ammoniumformiat⁴⁾ erhalten, wobei er als Nebenprodukt die bimolekulare Base, das Di-(3-methyl-cyclohexyl)-amin, erhielt.

Während die Autoren, welche bisher die primären cyclischen Basen behandelt haben, nichts von einer Isomerie dieser Körperklasse erwähnen, haben wir deutlich Anzeichen einer solchen wahrgenommen, welche im Sinne der *cis-trans*-Isomerie des Hexamethylens zu deuten sind.

Aus den drei verschiedenen Methyl-cyclohexylaminen wurde zunächst je eine unscharf schmelzende Benzoylverbindung erhalten, welche durch längere fraktionierte Krystallisationen aus verdünntem Alkohol in je 2 durch ihren scharfen Schmelzpunkt deutlich von einander verschiedene Benzoylverbindungen zu trennen war. So gab die Benzoylverbindung des 4-Methyl-cyclohexylamins neben der von Gutt beschriebenen Modifikation vom Schmp. 180° noch eine zweite vom Schmp. 116°. Die Benzoylverbindung des 2-Methyl-cyclohexylamins neben der von Gutt beschriebenen Modifikation vom Schmp. 146—147° noch eine zweite vom Schmp. 107°, und auch das 3-Methyl-cyclohexylamin konnte in zwei durch ihren scharfen Schmelzpunkt sich deutlich unterscheidende Benzoylverbindungen getrennt werden, die sich durch die Analyse als isomer erwiesen.

Von den sekundären Aminen war nur das bereits erwähnte Di-(3-Methyl-cyclohexyl)-amin bekannt, welches Wallach⁴⁾ durch die verschiedene Löslichkeit seiner Formiate in zwei Modifikationen zerlegt hat.

Man könnte nach der *cis-trans*-Isomerie von diesen Körpern 3 Isomere erwarten, und es war daher interessant festzustellen, welche Isomerieverhältnisse bei den beiden von uns neu hergestellten Isomeren, dem Di-(2-methyl-cyclohexyl)-amin und dem Di-(4-methyl-cyclohexyl)-amin, vorliegen würden.

Für die Zerlegung der erstgenannten Base eignete sich, da deren Benzoyl- wie auch Nitroverbindung ölig waren, am besten das

¹⁾ B. 40, 2066 [1907]. ²⁾ vergl. auch Kishner, K. 39, 1240 [1906].

³⁾ A. 289, 340 [1896]. ⁴⁾ A. 272, 123 [1893].

Pikrat, das durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol in zwei Modifikationen zerlegt werden konnte. Von dem Di-(4-methyl-cyclohexyl)-amin wurde ein in schönen Nadeln krystallisierendes Nitrosamin erhalten, welches sich ebenfalls durch Krystallisation in zwei scharf von einander verschiedene isomere Modifikationen spalten ließ. Es liegen hier also dieselben Isomerieverhältnisse vor, welche Wallach bei der 3-Verbindung festgelegt hatte.

Bei der katalytischen Wasserstoff-Anlagerung an *m*-Phenylendiamin fanden wir, daß fast keine Ammoniak-Abspaltung eintrat und das von G. Merling¹⁾ aus dem Oxim des Dihydro-resorcins erhaltene 1.3-Diamino-hexahydrobenzol in sehr guter Ausbeute gewonnen wurde. Dagegen wurde unter gleichen Bedingungen das *o*-Phenylendiamin unter Ammoniak-Abspaltung fast völlig in Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin umgewandelt, während aus dem *p*-Phenylendiamin neben den beiden Reduktionsprodukten des Anilins noch zu 45% d. Th. das 1.4-Diamino-hexahydrobenzol entstanden war, das zuerst A. v. Baeyer und Noyes²⁾ durch Reduktion des Dioxims des Cyclohexanons erhalten haben. Bei den Di- und Trimethyl-cyclohexylaminen, die sich aus *as-m*-Xylidin und Pseudo-Cumidin glatt herstellen lassen, sind die Isomerie-Erscheinungen noch viel mannigfaltiger und sollen daher bei anderer Gelegenheit näher besprochen werden.

Die Sabatiersche Phenol-Reduktion zu Cyclohexanolen liefert bessere Resultate wie die Sabatiersche Anilin-Reduktion, so daß ersteres Verfahren, obschon es, wie J. Houben und A. Pfau³⁾ erwähnen, nicht quantitativ verläuft, zur Herstellung cyclischer Alkohole selbst industriell, z. B. von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, benutzt wird. Wir haben daher nicht nur die Ausbeuten zu verbessern, sondern, um die bei den Cyclohexylaminen aufgefundenen Isomerien auch bei den Cyclohexanolen verfolgen zu können, auch die Phenole der Hydrierung mit kolloidem Platin unterworfen. Auf Veranlassung des Hrn. K. v. Auwers batten wir z. B. das Pseudo-Cumenol auf diese Weise in das 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol 5 umgewandelt und so eine Substanz erhalten, die sich von der durch das Sabatiersche Verfahren erhaltenen scharf unterschied. Wie K. v. Auwers aus den physikalischen Konstanten schließt und wie auch aus dem unterschiedlichen chemischen Verhalten anzunehmen ist, handelt es sich im ersten Fall um eine *cis*-Form (in Bezug auf die OH-Gruppe), im Fall der Sabatierschen Reduktion um eine *trans*-Form des genannten Trimethyl-cyclohexanols. Über die weiteren

¹⁾ A. 278, 36 [1894].

²⁾ B. 22, 2171 [1889].

³⁾ loc. cit.

Ergebnisse dieser schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur glatt verlaufenden Phenol-Reduktionen soll demnächst ausführlicher berichtet werden.

Wir danken noch Hrn. Dr. P. Stuckart und Dr. W. Brunner, die uns bei der Fertigstellung dieser Arbeit wichtige Dienste geleistet haben.

Versuche.

Die Intensität der Wasserstoff-Übertragung durch eine kolloide Platinlösung auf ungesättigte Stoffe ist unter sonst gleichen Bedingungen direkt proportional der Platin-Konzentration, d. h. der Menge des kolloiden Platins in der Volum-Einheit. Man kann daher mit größeren Platinmengen leicht ein schlechteres Ergebnis bei der Hydrierung erzielen als mit kleineren: Die Platin-Konzentration ist in diesen Fällen kleiner als bei Anwendung geringerer Platinmengen; dies geht schon aus dem Beispiel der Umwandlung von Zimtaldehyd in Hydro-zimtaldehyd und Hexahydro-zimtalkohol hervor¹⁾.

Die Platin-Konzentration, welche wir für die Anilin-Hydrierungen gewählt haben, ist wegen der antikatalytischen Wirkung der Ausgangs- und Endprodukte eine größere, als wir sie sonst bei den aromatischen Stoffen angewendet haben, und beträgt etwa 0.6 % oder 1.5 g Platin in 240 ccm Flüssigkeit.

Der bei dem *p*-Toluidin beschriebene Versuch wurde als Normalansatz auch bei den übrigen Anilinen zugrunde gelegt und je nach den zu erzielenden Reaktionsprodukten entsprechend modifiziert. Die Arbeitsweise war bei diesem Normalversuch die folgende: 30 ccm einer 10-proz. Lösung von H_2PtCl_6 und 75 ccm einer 2-proz. Lösung von Gummi arabicum wurden mit 15 ccm einer kolloiden Platinlösung geimpft, die durch Reduktion von kolloidem Platinhydroxydul hergestellt war; diese Impflösung enthielt im ccm 0.003 g Platin. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Druck hatte sich die kolloide Platinlösung gebildet, enthaltend 1.5 g Platin. Einstweilen wurde eine Lösung bereitet, bestehend aus 0.09 Mol des Anilins und 110 ccm Eisessig; diese wurde zu der kolloiden Platinlösung hinzugefügt, die evakuierte Absorptionsflasche auf dem Schüttelapparat mit dem Wasserstoff-Gasometer in Verbindung gebracht und darauf die Wasserstoff-Absorption bis zur Volum-Konstanz abgelesen.

1. Die Umwandlung von Anilin

a) in Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin. Der eben beschriebene Normalansatz, enthaltend 8.37 g Anilin²⁾, absorbierte,

¹⁾ A. Skita, B. 48, 1489 [1915].

²⁾ Anilin puriss., Merck-Darmstadt.

bei einer Temperatur von 21° unter 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt, die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff innerhalb 3 Std. (ber. 6.68 l, gef. 6.70 l). Der größte Teil des Eisessigs wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Natroudlauge alkalisch gemacht, eine basisch riechende Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben, diese mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers destilliert. Es wurden so 8 g einer stark basisch riechenden Flüssigkeit erhalten, welche unter 12 mm Druck zum Teil bei 32°, zum andern Teil bei 125° destillierte. Bei gewöhnlichem Druck siedet die 1. Fraktion bei 135°, die 2. bei 250°. Das salzsaure Salz der 1. Fraktion, hergestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amins, wurde in körnigen Krystallen vom Schmp. 208° erhalten. Das salzsaure Salz der 2. Fraktion, auf dieselbe Weise hergestellt, krystallisierte in feinen Nadeln vom Schmp. 344° (korr.). Durch die Siedepunkte der freien Basen und die Schmelzpunkte ihrer salzsauren Salze sind die beiden Basen als Cyclohexylamin¹⁾ und Dicyclohexylamin¹⁾ festgelegt; das Mengenverhältnis, in welchem diese beiden Basen entstanden, waren 40.3 % primäre und 59.7 % sekundäre Base.

b) in Cyclohexylamin. Als wir zu dem beschriebenen Ansatz noch 10 ccm Salzsäure (36-proz.) hinzufügten, verlief der Versuch unter sonst gleicher Arbeitsweise derartig, daß die theoretisch erforderliche Wasserstoffmenge schon in 2 $\frac{1}{2}$ Std. aufgenommen war. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, die in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, erfolgte, ergab jedoch, daß nur ein Amin entstanden war, das in Menge von 8 g erhalten, sich durch seinen Sdp. 135° als Cyclohexylamin erwies.

c) in Dicyclohexylamin. Der eingangs beschriebene Normalversuch, nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 55—60° ausgeführt, hatte die theoretisch erforderliche Wasserstoffmenge bereits in 25 Minuten aufgenommen. Nachdem die Reaktion bei 50° eingesetzt hatte, war eine weitere Wärmezufuhr nicht mehr erforderlich, da dieser Prozeß unter Wärmeabgabe derart verlief, daß die Temperatur von selbst auf 60° stieg. Erst als am Ende der Reaktion nur mehr wenig Wasserstoff verschluckt wurde, wurde mittels der bereits beschriebenen elektrischen Vorrichtung²⁾ wieder Wärme zugeführt. Das Reaktionsprodukt, wie vorher verarbeitet, bestand nur zum kleineren Teil aus Cyclohexylamin (21.6 %), während das Dicyclohexylamin vom Sdp. 250° zu 78.4 % entstanden war.

¹⁾ C. r. 138, 457 (C. 1904, I 884).

²⁾ A. Skita, B. 48, 1498 [1915].

2. Umwandlung von Mono- und Dimethyl- bezw. -äthyl-anilin in *N*-alkylierte Cyclohexyl- und Dicyclohexylamine.

a) Zur Anwendung kamen je 0.09 Mol oder 10.2 g Monomethyl-anilin, 11 g Dimethyl-anilin oder Monoäthyl-anilin bezw. 13.4 g Diäthyl-anilin. Der Normalausatz enthielt bloß 0.75 g Platin, die Temperatur des Versuches betrug 40—50°. Die theoretisch erforderliche Wassermenge wurde in 4—4½ Stdn. aufgenommen und die Reaktionsprodukte aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben.

Aus *N*-Methyl-anilin wurde in Menge von 8 g eine Base erhalten, welche nach zweimaliger Destillation den Sdp. 145—147° zeigte. Die Benzoylverbindung vom Schmp. 85—86° krystallisierte aus Petroläther in Nadeln.

0.1705 g Sbst.: 0.4858 g CO₂, 0.1298 g H₂O. — 0.0942 g Sbst.: 5.60 ccm N (20°, 738 mm).

C₁₄H₁₉ON (217). Ber. C 77.42, H 8.76, N 6.46.
Gef. » 77.71, » 8.52, » 6.57.

Die Base, welche in einer Ausbeute von 80 % der Theorie erhalten wurde, ist also das Methylamino-hexahydrobenzol, CH₃.NH.C₆H₁₁.

Aus *N*-Dimethyl-anilin wurde ein Reduktionsprodukt erhalten, das nach zweimaliger Destillation eine bei 160—161° siedende Base in Menge von 10 g ergab, die sich durch die Analyse als Dimethylamino-hexahydrobenzol, (CH₃)₂N.C₆H₁₁¹⁾, erwies.

0.1888 g Sbst.: 0.5232 g CO₂, 0.2260 g H₂O. — 0.2453 g Sbst.: 24.7 ccm N (20°, 740 mm).

C₈H₁₇N (127). Ber. C 75.60, H 13.40, N 11.0.
Gef. » 75.58, » 13.48, » 11.1.

Aus *N*-Diäthyl-anilin konnte auf diese Weise ebenso glatt das bei 193° siedende Diäthylamino-hexahydrobenzol¹⁾, (C₂H₅)₂N.C₆H₁₁, in einer Ausbeute von 80 % der Theorie erhalten werden.

0.2923 g Sbst.: 0.8293 g CO₂, 0.3540 g H₂O. — 0.1597 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 740 mm).

C₁₀H₂₁N (155). Ber. C 77.4, H 13.5, N 9.0.
Gef. » 77.4, » 13.4, » 9.0.

b) Um aus den *N*-alkylierten Anilinen die bisher noch unbekanntenen *N*-alkylierten Dicyclohexylamine herzustellen, haben wir sowohl die Konzentration des Reaktionsproduktes, wie auch die Reaktionstemperatur erhöht.

35 g *N*-Methyl-anilin, in 100 ccm Eisessig und 140 ccm Wasser gelöst, nahmen in Gegenwart von 1.5 g kolloidem Platin und 3 g

¹⁾ Vergl. C. r. 138, 1258 (C. 1904, II 105).

Gummi arabicum bei einer Temperatur von 80° unter 3 Atm. Druck die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff von 22 l in 4 Stdn. auf, hiervon 11 l schon in der 1. Stunde. Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit destillierte mit Wasserdampf ein basisch riechendes Öl von starkem Methylamin-Geruch über. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Destillieren wurde die 1. Fraktion bei 20 mm und 45° und die Hauptfraktion bei 20 mm und 136° erhalten. Bei gewöhnlichem Druck destillierte die 1. Fraktion bei 145—147°, erwies sich also als *N*-Methyl-cyclohexylamin; die 2. Fraktion zeigte bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck den Sdp. 265°. Die Analyse ergab Werte, nach denen diese Substanz als *N*-Methyl-dicyclohexylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, anzusehen ist, welche bei dieser Herstellungsweise in einer Menge von 55 % der Theorie erhalten wurde.

0.2290 g Sbst.: 0.6731 g CO_2 , 0.2660 g H_2O . — 0.2670 g Sbst.: 18.3 ccm N (28°, 746 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ (195). Ber. C 80.0, H 12.8, N 7.2.
Gef. » 80.1, » 12.8, » 7.3.

Das Pikrat dieser Base krystallisiert in feinen citronengelben Säulchen vom Schmp. 140°.

Aus Dimethyl-anilin konnten unter denselben Bedingungen nur 5 % dieser bicyclischen, tertiären Base erhalten werden, während der Rest als Dimethyl-cyclohexylamin vom Sdp. 160—161° erhalten wurde.

N-Äthyl-anilin ergab unter diesen Bedingungen nur das *N*-Äthyl-dicyclohexylamin vom Sdp. 268° in einer Ausbeute von 40 % der Theorie, während der Rest als Äthyl-cyclohexylamin erhalten wurde.

0.2424 g Sbst.: 0.7150 g CO_2 , 0.2816 g H_2O . — 0.2081 g Sbst.: 13.2 ccm N (24°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$ (209). Ber. C 80.4, H 12.9, N 6.7.
Gef. » 80.4, » 12.9, » 6.8.

Das in starken, citronengelben Säulen aus Weingeist krystallisierte Pikrat zeigte den Schmp. 138°.

Dagegen konnte aus *N*-Diäthyl-anilin unter diesen Bedingungen nur das Diäthyl-cyclohexylamin erhalten werden, und es wurde in diesem Falle weder die Bildung von Triäthylamin, noch von tertiärer bicyclischer Base beobachtet.

3. Umwandlung von *p*-Toluidin

a) in 4-Methyl-cyclohexylamin. Der eingangs erwähnte Normalansatz enthielt neben 9.63 g = 0.09 Mol *p*-Toluidin¹⁾ noch 5 g Chlorwasserstoff. Die theoretisch erforderliche Wasserstoffmenge wurde bei einer Temperatur von 25° in 4 Stdn. aufgenommen. Das Reaktionsprodukt, in Menge von 9 g erhalten, zeigte, bei 10 mm destilliert,

¹⁾ *p*-Toluidin puriss. Merck-Darmstadt und Schuchardt-Görlitz.

den Sdp. 48°. Am Schluß stieg noch das Thermometer, doch destillierten wägbare Mengen nicht mehr über. Bei gewöhnlichem Druck destillierte das Amin von 150—151° und gab ein salssaures Salz vom Schmp. 261°. Durch diese beiden Daten ist die Base als 4-Methyl-cyclohexylamin¹⁾ definiert.

Zerlegung des *N*-Benzoyl-4-methyl-cyclohexylamins in *N*-Benzoyl- α - und - β -4-methyl-cyclohexylamin. Beim Benzoylieren in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann wurde eine unscharf bei 140° schmelzende Benzoylverbindung erhalten. Durch oftmaliges Krystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde daraus eine bei 180° (korr.) schmelzende Benzoylverbindung (α -Benzoylverbindung) gewonnen, die sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit der von Gutt¹⁾ aufgefundenen Benzoylverbindung erweist. Durch fraktionierte Krystallisation der in den Mutterlaugen befindlichen Benzoylverbindung wurde jedoch aus verdünntem Alkohol noch eine zweite, scharf bei 116° schmelzende Benzoylverbindung (β -Benzoylverbindung) erhalten, die bei weiterer Krystallisation ihren Schmelzpunkt nicht änderte.

Analyse des α -*N*-Benzoyl-4-methyl-cyclohexylamins vom Schmp. 180° (Mikro-Dumas).

5.732 mg Sbst.: 0.331 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ (217). Ber. N 6.4. Gef. N 6.52.

Analyse des β -*N*-Benzoyl-4-methyl-cyclohexylamins vom Schmp. 116° (Mikro-Dumas).

5.284 mg Sbst.: 0.309 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ (217). Ber. N 6.4. Gef. N 6.58.

b) in 4-Methyl-cyclohexylamin und die korrespondierende bicyclische Base. Wurden 6.93 g *p*-Toluidin in dem eingangs beschriebenen Normalansatz (also ohne Chlorwasserstoff-Zugabe) der Hydrierung unterworfen, so war die erforderliche Wasserstoff-Aufnahme in 5 Stdn. beendet (ber. 6.68 l, gef. 6.78 l).

Ein kleinerer Teil des Reaktionsproduktes destillierte bei 10 mm und 48°, während die Hauptmenge (65 %) bei 135° überging. Bei gewöhnlichem Druck destillierte die 1. Fraktion bei 150° und erwies sich als 4-Methyl-cyclohexylamin. Das Hauptprodukt siedete bei 274° (korr.), gab ein salzsaures Salz, aus Alkohol-Äther krystallisiert, vom Schmp. 261° und eine ölige Benzoylverbindung.

0.1268 g Sbst.: 0.374 g CO₂, 0.1469 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 7.6 ccm. N (25°, 741 mm).

$C_{14}H_{27}N$ (209). Ber. C 80.4, H 12.9, N 6.7.

Gef. > 80.64, > 12.96, > 6.9.

¹⁾ B. 40, 2066 (C. 1907, II 52).

Die erhaltene Base erwies sich also als Di-(4-methyl-cyclohexyl)-amin.

c) in Di-(4-methyl-cyclohexyl)-amin. Wurde der eben beschriebene Versuch nicht bei Laboratoriumstemperatur, sondern bei 52° ausgeführt, so war die erforderliche Wasserstoffmenge bereits in 75 Minuten aufgenommen. Wie beim Anilin, verlief auch hier der Versuch unter Wärmeabgabe, so daß erst gegen Ende der Reaktion wieder Wärme zugeführt werden mußte. Bei der Aufarbeitung der Reduktionsprodukte destillierte sehr wenig primäres Amin über, die Temperatur stieg vielmehr bei 10 mm Druck schnell auf 133°, bei welcher Temperatur 67.8 % des erhaltenen Reduktionsproduktes destillierten.

Zerlegung des Nitrosamins in α - und β -Di-(4-methyl-cyclohexyl)-nitrosamin. 3 g Amin, in 100 ccm verdünnter Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst, wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 15 ccm gesättigter Natriumnitritlösung versetzt. Nach 6-stündigem Stehen im Eisschrank hatte sich das Nitrosamin als Krystallkruste abgeschieden, die, aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, in weißen Nadeln erhalten wurde. Die Krystalle wurden in Alkohol gelöst, mit warmem Wasser bis zur leichten Trübung versetzt, die durch Erwärmen wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abfiltriert wurden, das Filtrat wurde zu neuer Krystallisation wieder mit Wasser versetzt und die fraktionierte Krystallisation beider Anschüsse bis zur Erzielung konstanter Schmelzpunkte durchgeführt. Auf diese Weise wurden 2 Nitrosamine erhalten, das α -Nitrosamin vom Schmp. 128—129° und das β -Nitrosamin vom Schmp. 90—91°.

Analyse des α -Di-(4-methyl-cyclohexyl)-nitrosamins vom Schmp. 128—129° (korr.) (Mikro-Dumas).

5.566 mg Subst.: 0.572 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{14}H_{26}ON_2$ (238). Ber. N 11.8. Gef. N 11.68.

Analyse des β -Di-(4-methyl-cyclohexyl)-nitrosamins vom Schmp. 90—91° (korr.) (Mikro-Dumas).

4.972 mg Subst.: 0.524 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{14}H_{26}ON_2$ (238). Ber. N 11.8. Gef. N 11.91.

4. Die Umwandlung von *m*-Toluidin in 3-Methyl-cyclohexylamin und Di-(3-methyl-cyclohexyl)-amin.

9.63 g *m*-Toluidin¹⁾ nahmen, in dem eingangs angegebenen Normalansatz bei 23—26° unter 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt, in 5 Stdn. die theoretisch berechnete Wasserstoffmenge von

¹⁾ *m*-Toluidin puriss., Schuchardt-Görlitz.

6.8 l auf; die Hydrierungszeit ist also dieselbe wie beim *p*-Toluidin. Das Reduktionsprodukt, auf dieselbe Weise wie vorher beschrieben, aus alkalischer Lösung durch Wasserdampf-Destillation erhalten, war eine basisch riechende Flüssigkeit, welche, im Vakuum bei 12 mm destilliert, die 1. Fraktion bei 48°, die 2. bei 134.5° ergab. Für die 1. Fraktion wurde bei gewöhnlichem Druck der Sdp. 150—151° und für die 2. Fraktion der Sdp. 172—173° festgestellt, die durchaus mit den von Gutt¹⁾ für das Cyclotolylamin und von Wallach²⁾ für das Bicyclotolylamin angegebenen Siedepunkten übereinstimmen.

Für das Di-(3-methyl-cyclohexyl)-amin wurde noch eine Stickstoff-Bestimmung ausgeführt:

0.1492 g Sbst.: 9.55 ccm N (27°, 738 mm).

$C_{14}H_{27}N$ (209). Ber. N 6.7. Gef. N 6.82.

Das Mengenverhältnis der primären zur sekundären Base betrug 55.6 % zu 44.4 %.

Zerlegung der Benzoylverbindung in α - und β -*N*-Benzoyl-3-methyl-cyclohexylamin.

Das 3-Methyl-cyclohexylamin (3 g) wurde mit Benzoylchlorid (6 ccm) in verdünnter Natronlauge (75 ccm) unter Schütteln glatt in die Benzoylverbindung umgewandelt, zur Entfernung der Benzoesäure mit Natronlauge verrieben, aufgekocht und aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Durch fraktionierte Destillation aus verdünntem Alkohol wurden, genau wie beim 4-Methyl-cyclohexylamin beschrieben, zwei Krystallisationen erhalten, die bis zur Konstanz der Schmelzpunkte aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert wurden. Für die höher schmelzende α -Modifikation wurde der Schmp. 127° (korr.), für die niedriger schmelzende β -Verbindung der Schmp. 98.5° (korr.) gefunden.

Analyse des α -*N*-Benzoyl-3-methyl-cyclohexylamins (Mikro-Dumas):

5.583 mg Sbst.: 0.330 ccm N (24°, 730 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ (217). Ber. N 6.4. Gef. N 6.4?.

Analyse des β -*N*-Benzoyl-3-methyl-cyclohexylamins (Mikro-Dumas):

5.524 mg Sbst.: 0.321 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ (217). Ber. N 6.4. Gef. N 6.49.

Um die sekundäre Base als Hauptprodukt zu erhalten, wurde der oben angeführte Versuch bei 55° ausgeführt, wobei unter lebhafter Wärmeabgabe eine stürmische Absorption stattfand. Hierbei wurde die theoretische Menge Wasserstoff schon in 30 Minuten aufgenommen. Die Reaktion verlief also fast so stürmisch wie beim Anilin. Das Mengenverhältnis der so gewonnenen Basen betrug für die primäre 20.9 %, für die sekundäre 79.1 %.

¹⁾ B. 40, 2066 [1907].

²⁾ A. 272, 123 [1893].

5. Die Umwandlung von *o*-Toluidin in 2-Methyl-cyclohexylamin und in Di-(2-methyl-cyclohexyl)-amin.

9.63 g *o*-Toluidin¹⁾ (0.09 Mol) wurden in dem Normalansatz bei 23° mit Wasserstoff bei 3 Atm. geschüttelt. In 5 Stunden war die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen, das Reaktionsprodukt wurde wie vorher beschrieben aufgearbeitet. gab bei der Destillation im Vakuum bei 11 mm und 49° die erste bedeutend größere und bei 134° eine kleinere Fraktion. Die niedriger siedende Base destillierte bei gewöhnlichem Druck von 150—151° über, dem von J. Gutt²⁾ für das 2-Methyl-cyclohexylamin angegebenen Siedepunkt. Das salzsaure Salz dieser Base, erhalten durch Ausfällen aus der ätherischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff, wurde aus Alkohol-Äther krystallisiert in feinen Nadeln vom Schmp. 269° erhalten. Die höher siedende Fraktion zeigte bei gewöhnlichem Druck den Schmp. 273—274° und gab bei der Analyse die Zahlen des Di-(2-methyl-cyclohexyl)-amins.

0.1341 g Sbst.: 0.3948 g CO₂, 0.1574 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 10.25 ccm N (26°, 729 mm).

C₁₄H₂₇N (209). Ber. C 80.4, H 12.2, N 6.7.

Gef. » 80.29, » 13.13, » 6.8.

Das salzsaure Salz zeigte den Schmp. 284°. Benzoylverbindung und Nitrosamin wurden als Öle, das Pikrat in schönen Krystallen erhalten.

Das Mengenverhältnis, in welchem die beiden Amine gewonnen wurden, betrug 83.8% für die primäre und 16.2% für die sekundäre Base. Von den drei Toluidinen zeigt somit das *o*-Toluidin die geringste Neigung zur Abspaltung von Ammoniak.

Führt man den eben beschriebenen Versuch bei 55° aus, so ist die Absorption schon in 60 Minuten beendet, und das Mengenverhältnis der primären und sekundären Base ist mit 58% zu Gunsten der sekundären Base verschoben worden.

Zerlegung der Benzoylverbindung des 2-Methyl-cyclohexylamins in α - und β -*N*-Benzoyl-2-methyl-cyclohexylamin.

Der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung lag unscharf bei 110° (korr.). Die Trennung der Isomeren konnte in diesem Falle aus verdünntem Alkohol nicht ausgeführt werden, da hieraus wieder bei 110° schmelzende Gemische erhalten wurden; dagegen wurde durch eine fraktionierte Krystallisation aus Benzol-Ligroin eine Trennung in zwei verschiedene Krystallisationen von konstantem Schmelzpunkt erreicht. Die eine schmolz bei 146° (korr.) (α -Benzoylverbindung)

¹⁾ *o*-Toluidin puriss., Schuchardt-Görlitz. ²⁾ loc. cit.

und war mit der von J. Gutt¹⁾ erhaltenen Benzoylverbindung identisch; die niedriger schmelzende Benzoylverbindung (β -Benzoylverbindung) schmolz bei 107° (korr.).

Analyse des α -*N*-Benzoyl-2-methyl-cyclohexylamins (Mikro-Dumas).

4.833 mg Sbst.: 0.275 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ (217). Ber. N 6.4. Gef. N 6.29.

Analyse des β -*N*-Benzoyl-2-methyl-cyclohexylamins vom Schmp. 107° (korr.) (Mikro-Dumas).

4.687 mg Sbst.: 0.265 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ (217). Ber. N 6.4. Gef. N 6.26.

Zerlegung des Di-(2-methyl-cyclohexyl)-amin-Pikrates in α - und β -Di-(2-methyl-cyclohexyl)-amin-Pikrat.

Wurden äquimolekulare Mengen der bimolekularen Base und Pikrinsäure in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser versetzt, so krystallisierte beim Erkalten der erwärmten Lösung das Pikrat in schönen tetraedrischen Krystallen aus. Nach Zufügen von Wasser zu der erwärmten Flüssigkeit konnte noch eine zweite Krystallisation erhalten werden. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden aus beiden Krystallisationen Krystalle von verschiedenem aber konstantem Schmelzpunkt erhalten. Das höher schmelzende Pikrat vom Schmp. 184° (korr.) bildete Tetraeder, das niedriger schmelzende zierliche Nadeln vom Schmp. 153°.

Analyse des α -Di-(2-methyl-cyclohexyl)-amin-Pikrates vom Schmp. 184° (korr.) (Mikro-Dumas).

5.101 mg Sbst.: 0.591 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{70}H_{80}O_7N_4$ (438). Ber. N 12.79. Gef. N 13.0.

Analyse des β -Di-(2-methyl-cyclohexyl)-amin-Pikrates vom Schmp. 153° (korr.) (Mikro-Dumas).

4.280 mg Sbst.: 0.495 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{70}H_{80}O_7N_4$ (438). Ber. N 12.79. Gef. N 12.85.

6. Die Umwandlung von *m*-Nitrilanilin in 1.3-Diamino-hexahydrobenzol.

Nachdem bei Anwendung von 2 g kolloidem Platin keine genügende Wasserstoff-Aufnahme zu verzeichnen gewesen war, wurde ein neuer Ansatz, enthaltend 6.9 g *m*-Nitrilanilin²⁾ in einer Lösung von 4 g kolloidem Platin in 150 ccm Eisessig, 130 ccm Wasser, 4 g Chlorwasserstoff und 3 g Gummi arabicum bei 55° unter einem Überdruck von 3 Atm. geschüttelt. Nach der Reduktion der Nitrogruppen erfolgte die Kernhydrierung, eine Reaktion, die unter lebhafter Wärme-

¹⁾ loc. cit. ²⁾ *m*-Nitrilanilin pur., Merck-Darmstadt.

entwicklung stattfand, so daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit rasch auf 70° stieg. Die theoretisch erforderliche Wasserstoffmenge wurde bereits in 15 Minuten aufgenommen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Mit Wasserdämpfen destillierten Spuren einesamins (etwa 0.1 g) vom Geruch des Cyclohexylamins über. Der Rückstand wurde vom Platin abfiltriert und im Vakuum destilliert, schließlich im Ölbad bei einer Temperatur von 200°. Das Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft, wobei sich große Mengen eines weißen Salzes abschieden, das in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich war. Aus der wäßrigen Lösung wurde das Amin in einem langen Scheidetrichter von der alkalisch gemachten Lösung abgeschieden, abgehoben und durch Schütteln mit Kali und sodann mit etwas Natrium getrocknet. Das Amin zeigte bei der Destillation unter normalem Druck den von G. Merling¹⁾ für das *m*-Diamino-hexahydrobenzol angegebenen Sdp. 193—194°. Das Platinsalz wurde durch Umsetzen des salzsauren Salzes mit Platinchlorwasserstoffsäure dargestellt und in gelben Nadeln erhalten.

0.00747 g Subst.: 0.002779 g Pt.

$C_6H_{16}N_2PtCl_6$ (524). Ber. Pt 37.2. Gef. Pt 37.16.

Erhalten wurden 4.5 g oder 62% der Theorie an 1.3-Diamino-hexahydrobenzol.

Der eingangs erwähnte Ansatz, enthaltend 2 g kolloides Platin, ergab nach der Aufarbeitung als Hauptprodukt *m*-Phenylendiamin, als Nebenprodukt 1.3-Diamino-hexahydrobenzol.

7. Die Umwandlung von *p*-Nitranilin in 1.4-Diamino-hexahydrobenzol.

Wurden 6.9 g *m*-Nitranilin²⁾ in einer Lösung, enthaltend 4 g kolloides Platin, 300 ccm 50-proz. Eisessig, 4 g Chlorwasserstoff und 3 g Gummi arabicum, bei 65° unter 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt, so stieg die Temperatur ohne äußere Wärmezufuhr rasch auf 70°, und die Absorption von 6 Mol. Wasserstoff war innerhalb 45 Minuten beendet (ber. 7.3 l, gef. 7.38 l). Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte, wie vorher beschrieben: Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin wurden aus dem im Vakuum eingedampften Rückstande nach dem Alkalisigmachen mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, bis das Ölbad 200° zeigte, das Destillat mit Salzsäure eingedampft, das leicht wasserlösliche salzsaure Amin abgeschieden. Die Lösung des salz-

¹⁾ A. 278, 36 [1894].

²⁾ *p*-Nitranilin pur., Merck-Darmstadt.

sauren Salzes wurde in einem langen Scheidetrichter mit konzentrierter Lauge versetzt, abgehoben, mit Alkali und Natrium getrocknet und destilliert. Unter normalem Druck zeigte die Base den Sdp. 181°, den A. v. Baeyer¹⁾ für das *p*-Diamino-hexahydrobenzol fand, das er durch Reduktion des Dioxims des Diketo-hexamethylens erhalten hatte. Die Identität mit dieser Substanz wurde noch durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt, das, aus dem salzsauren Salz mit der äquimolekularen Menge Chlorwasserstoffsäure hergestellt, in schönen gelben Krystallen erhalten wurde.

0.02303 g Sbst.: 0.008517 g Pt.

$C_6H_{16}N_2PtCl_6$ (524). Ber. Pt 37.20. Gef. Pt 36.98.

Das 1.4-Diamino-cyclohexan war in Menge von 3.2 g oder 45% der Theorie erhalten worden. Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin wurden in Mengen von je 0.75 g isoliert.

171. A. Hantzsch: Optisch-chemisches über Oxoniumsalze aus Pyronen und Thio-pyronen.

(Eingegangen am 25. Juni 1919.)

In dieser mit Hrn. Dr. Walter Schulze ausgeführten Arbeit werden vermittels der optischen Methode der Lichtabsorption einige Beiträge zur Konstitution der Pyroxoniumsalze im speziellen und der Oxoniumsalze im allgemeinen geliefert.

Der einfachste hierher gehörige und optisch gut zu verfolgende Vorgang ist die Veränderung der Absorption des Dimethyl-2.6-[pyrons-1.4] bei der Salzbildung. Nach Tafel 1 zeigt die Kurve des freien Dimethyl-pyrons nicht nur, wie in Ergänzung der von Baly, Collie und Watson²⁾ angeführten Kurve bemerkt wurde, im äußersten Ultraviolett, etwa bei $1/\lambda = 4050$, in sehr verdünnter Lösung ein flaches, tiefliegendes Band, sondern auch in konzentrierter Lösung, nach dem Rot zu, bei etwa $1/\lambda = 3600$ einen deutlichen Sprung, d. i. das Rudiment eines Bandes in derselben Region, in der das deutliche Band des Acetons liegt. Dieses Aceton-Band ist also beim Dimethyl-pyron noch angedeutet, aber durch die fast im gleichen Spektralgebiete liegende Allgemeinabsorption größtenteils verdeckt: es ist also das optische Zeichen für das Vorhandensein des Keton-Carbonyls im Dimethyl-pyron; die fast gleichliegende allgemeine Absorption kommt den mit der Ketongruppe verbundenen ungesättigten Gruppen zu (Formel 1).

¹⁾ B. 22, 2171 [1889].

²⁾ Soc. 95, 146 [1909].