

## 139. A. Skita und H. Rolfes: Über Cyclohexylamine. (II.)

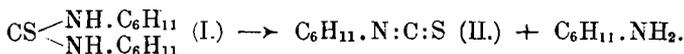
[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 3. Mai 1920.)

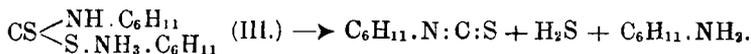
Adolf von Baeyer hatte im Jahre 1893 das Cyclohexylamin durch Reduktion des »Pimelinketon-Oxims« hergestellt<sup>1)</sup> und diese Base durch das salzsaure Salz, die Acetyl- und Benzoylverbindung, den Harnstoff und Thio-harnstoff charakterisiert; später hat noch N. Kishner<sup>2)</sup> das Cyclohexyl-hydrazin durch Einwirkung von Hydrazin auf Keto-hexamethylen hergestellt. Obwohl das Cyclohexylamin — das inzwischen von Markownikoff auch durch Reduktion des Nitro-hexamethylens aus dem kaukasischen Erdöl erhalten wurde<sup>3)</sup> — durch die katalytische Reduktion nach Sabatier und Senderens direkt aus dem Anilin<sup>4)</sup> hergestellt werden konnte, blieb die Chemie des hexahydrierten Anilins doch im wesentlichen auf die genannten Derivate beschränkt.

Da uns im Anschluß an die allgemein anwendbare Umwandlung der Aniline in Cyclohexylamine die Herstellung dieser cyclischen Basen leicht möglich war<sup>5)</sup>, haben wir versucht, die Chemie der hydrierten Aniline durch die nachfolgend beschriebenen Versuche etwas zu erweitern.

Es zeigte sich, daß bei der Destillation des *N,N'*-Di-cyclohexylthioharnstoffs (I.), erhalten aus Schwefelkohlenstoff und Cyclohexylamin, mit glasiger Phosphorsäure eine stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 219° das Cyclohexyl-isothiocyanat (II.) entstand:



Dieser Körper wurde in besseren Ausbeuten nach der Hofmannschen Senfölsynthese<sup>6)</sup> durch Einwirkung von  $\text{HgCl}_2$  auf di-cyclohexyl-dithiocarbaminsaures Ammonium (III.), das erste Einwirkungsprodukt von  $\text{CS}_2$  auf Cyclohexylamin, erhalten:



Das Cyclohexyl-isothiocyanat, der erste Vertreter der hydroaromatischen Senföle, ist so wie die aliphatischen und aromatischen Senföle sehr reaktionsfähig und bildet besonders glatt mit Alkoholen und Phenolen Thio-urethane (IV.) und mit Ammoniak und

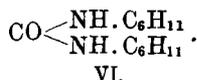
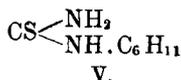
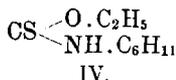
1) A. 278, 88 [1893]. 2) *Jk.* 43, 577; C. 1911, II 362.

3) A. 302, 1 [1898]. 4) C. r. 138, 457; C. 1904, I 884.

5) A. Skita und W. Berendt, B. 52, 1519 [1919].

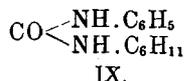
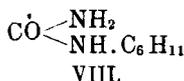
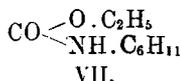
6) B. 8, 108 [1875]; 23, 282 [1890]; B. 29, Ref. 651 [1896].

Aminen Thio-harnstoffe (V.). Durch Einwirkung von Anilin auf das Cyclohexylsenföf bildete sich der von A. von Baeyer auf anderem Wege erhaltene *N*-Phenyl-*N'*-cyclohexyl-thioharnstoff<sup>1)</sup>, bei der Einwirkung von Cyclohexylamin der *N,N'*-Di-cyclohexyl-thioharnstoff (I.).



Aus Phosgen und Cyclohexylamin entstand der *N,N'*-Di-cyclohexyl-harnstoff (VI.), der, mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert, unter Abspaltung von Cyclohexylamin das Cyclohexyl-isocyanat,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{O}$  eine Flüssigkeit vom Sdp.  $176^\circ$  von stechendem, die Augen zu Tränen reizendem Geruch bildete.

Dieser Körper, der erste Vertreter der Klasse der hydro-cyclischen Isocyanate, ist von großer Reaktionsfähigkeit, besonders mit Alkoholen und Phenolen, mit welchen er Urethane (VII.) und mit Aminen, Ammoniak und Anilinen, mit welchen er Harnstoffe (VIII.) liefert. So entstand durch Einwirkung von Anilin auf das Cyclohexyl-isocyanat der von A. von Baeyer auf anderm Wege erhaltene *N*-Phenyl-*N'*-cyclohexyl-harnstoff (IX.), durch Einwirkung von Cyclohexylamin der *N,N'*-Di-cyclohexyl-harnstoff (VI.).



Die Alkylierung des Cyclohexylamins mit Dimethylsulfat gab im wesentlichen *N*-Methyl-cyclohexylamin, die mittels Formaldehyds und Ameisensäure<sup>2)</sup> *N*-Dimethyl-cyclohexylamin als Hauptprodukt. Die beiden *N*-alkylierten Basen sind über die Acetyl- oder Benzoylverbindung des *N*-Methyl-cyclohexylamins leicht zu trennen und in reinem Zustande zu erhalten; sie sind identisch mit den durch katalytische Hydrierung des *N*-Methyl- und *N*-Dimethyl-anilins erzeugten Basen<sup>3)</sup>, mit denen sie außer durch ihren Siedepunkt noch durch Salze und Nitroverbindung, sowie durch das Trimethylammoniumjodid identifiziert wurden. In gleicher Weise stimmen die durch Äthylie- rung mit Jodäthyl erhaltenen *N*-Äthyl-cyclohexylamine mit den durch direkte Hydrierung des *N*-Mono- und -Diäthylanilins erhaltenen Basen<sup>3)</sup> überein. Das *N*-Äthyl-cyclohexylamin bildet sich aus berechneten Mengen Cyclohexylamin und Jodäthyl quantitativ in Form seines jodwasserstoffsäuren Salzes. Das *N*-Diäthyl-cyclohexylamin vom Sdp.

1) loc. cit.

2) K. Heß, B. 48, 1888 [1915].

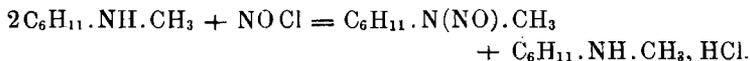
3) C. r. 138, 1258 (C. 1904, II 105); B. 52, 1527 [1919].

193° entsteht beim Kochen des Cyclohexylamins mit berechneter Menge Jodäthyl und Alkali; beides in quantitativer Ausbeute.

Von den Derivaten der *N*-alkylierten Cyclohexylamine ist die Nitroso-Verbindung bemerkenswert, welche durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf *N*-Dimethyl-cyclohexylamin in ätherischer Lösung entsteht, ein gelbliches Öl vom Sdp. 121° bei 12 mm. Bei der Reduktion dieser Nitroso-Verbindung mit Zinn und Salzsäure entstand eine Base, die durch ihren Sdp. 145° und durch ihre Derivate, besonders durch ihre bei 76° schmelzende Benzoylverbindung sich zweifellos als *N*-Methyl-cyclohexylamin erwies:



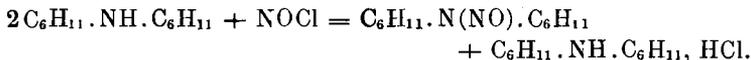
Es war also das tertiäre Alkyl durch die NO-Gruppe verändert worden. Dasselbe *N*-Nitroso-*N*-methyl-cyclohexylamin entstand bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf *N*-Methyl-cyclohexylamin in ätherischer Lösung:



Wir sind noch einem zweiten Fall des Ersatzes des tertiären Alkyls durch die Nitroso-Gruppe begegnet bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf *N*-Methyl-dicyclohexylamin, eine Base, deren Herstellung kürzlich beschrieben wurde<sup>1)</sup>:



Hierbei entstand das *N*-Nitroso-dicyclohexylamin, das aus Äther in Krystallen vom Schmp. 105° erhalten wurde. Bei der Reduktion dieser Nitroso-Verbindung wurde das Dicyclohexylamin erhalten, eine Base, die sowohl durch direkte Hydrierung des Diphenylamins, wie auch als Nebenprodukt bei der katalytischen Anilin-Hydrierung entsteht, und die mit Nitrosylchlorid behandelt, dasselbe *N*-Nitroso-dicyclohexylamin lieferte:



Während die katalytische Wasserstoff-Anlagerung an den Benzolring bei den *N*-alkylierten Anilinen ebenso leicht wie bei den Anilinen selbst erfolgt, haben wir an dem Beispiel des Acetanilids festgestellt, daß durch die Acetylierung der Aminogruppe die Hydrierung des Benzolringes wesentlich erschwert wird und bei den geringen Platin-Konzentrationen, bei denen die Anilin-Hydrierungen ausgeführt wurden, überhaupt nicht durchgeführt werden konnte<sup>2)</sup>. Dagegen ge-

<sup>1)</sup> A. Skita und W. Berendt, B. **52**, 1522 [1919].

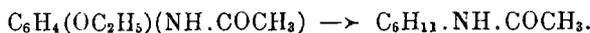
<sup>2)</sup> Diplomarbeit V. H. Kah, Karlsruhe i. B. (1912).

lang die Umwandlung des Antifebrins zu dem Hexahydro-antifebrin schließlich schon in 45 Minuten, als die Hydrierung in größerer Platin-Konzentration bei ca. 80° vorgenommen wurde.

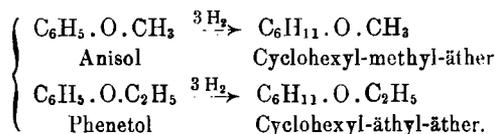
Auch die acetylierten Toluidine gaben auf diese Weise glatt die bisher noch nicht bekannten acetylierten 2-, 3- und 4-Methylcyclohexylamine.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Hydrierung der acetylierten und der freien Aniline bestand auch darin, daß sich im ersten Falle keine Spur der Dicyclohexylamine bildete, welche bei der katalytischen Anilin-Hydrierung oft in sehr wesentlicher Menge auftreten<sup>1)</sup>.

Als naher Verwandter des Acetanilids wurde sodann das Phenacetin (*p*-Äthoxy-acetanilid) der katalytischen Platin Hydrierung unterworfen. Unter besonders leichter Wasserstoff-Aufnahme wurden hierbei an Stelle der erwarteten 3 Mol. 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen, und das Reaktionsprodukt erwies sich dementsprechend als Hexahydro-acetanilid:



Die Erschwerung der Wasserstoff-Aufnahme durch die Acetylierung der Aminogruppe bedeutet also noch keine Festigung einer gleichzeitig anwesenden Hydroxylgruppe. Auch kann die Eigenschaft, leicht reduziert zu werden, der eingeführten Alkoxygruppe als solcher nicht zukommen, da unter denselben Bedingungen sowohl das Anisol als auch das Phenetol in den korrespondierenden hydrocyclischen Äther<sup>2)</sup> umgewandelt werden konnte:

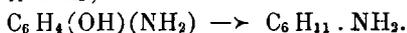
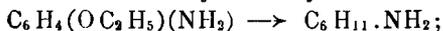


Die leichte Reduktion der OH-Gruppe, sowie der Benzol-Doppelbindungen bei den Amino-phenolen muß also in Zustandsänderungen des Benzolkerns zu suchen sein, welche durch den Eintritt der OH-Gruppe in das Molekül des Anilins hervorgerufen worden ist, und die wir als Auflockerung des Benzolkerns bezeichnen, ein Zustand, in welchem der Benzolkern den Wasserstoff leichter als in nicht substituiertem Zustand aufnimmt, und in welchem die Benzol-Doppelbindungen einen mehr aliphatischen Charakter angenommen haben. In Übereinstimmung damit wurde sowohl das

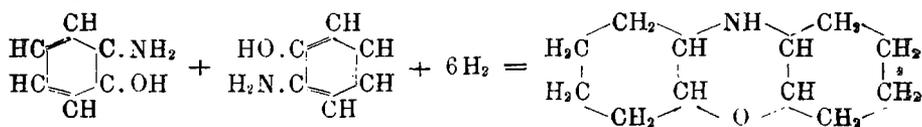
<sup>1)</sup> B. 52, 1522 [1919].

<sup>2)</sup> L. Bruel, Bl. [3] 33, 272 (C. 1905, I 1014).

Anisidin, wie auch das Phenetidin glatt zu Cyclohexylamin reduziert und dieselbe Erscheinung auch bei der katalytischen Hydrierung der drei Amino-phenole beobachtet, womit auch bewiesen war, daß die OH-Gruppe nicht nur in der *p*-Stellung, sondern auch in der *o*- und *m*-Stellung des Anilins die Lockerung des Benzolkerns bewirkt hat. Auch in diesen Fällen verlief die katalytische Reduktion sehr glatt bis zu dem Cyclohexylamin:



Etwas anders als *p*- und *m*-Amino-phenol verhielt sich allerdings das *o*-Amino- bzw. *o*-Nitro-phenol, welches nur zu etwa 85 % Cyclohexylamin lieferte, dagegen etwa 15 % einer Verbindung ergab, die aus der alkoholisch gemachten Reaktionsflüssigkeit nach dem Cyclohexylamin mit Wasserdämpfen destillierte und aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 103—104° erhalten wurde. Die Analyse zeigte, daß hier ein bimolekulares Kondensationsprodukt in Gestalt eines hydroaromatischen Oxazins:



vorlag, das unter Ammoniak- und Wasser-Abspaltung analog den aromatischen Oxazinen entstanden war. Die Imidogruppe wurde durch die Benzoylierung nachgewiesen und die Benzoyl-Verbindung des Dodekahydro-phenoxazins in Pyramiden vom Schmp. 160—161° erhalten.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hatte uns zur Ausführung dieser Versuche Cyclohexylamin zur Verfügung gestellt, wofür wir ihr unsern besten Dank aussprechen. Der Wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg i. Br. sind wir für eine Unterstützung zu Dank verpflichtet, die es uns ermöglichte, trotz des teuren Platinpreises diese Arbeit durchzuführen. Schließlich danken wir noch dem Hrn. Dr. P. Stukart, sowie Hrn. H. Häuber für ihre tätige Mitarbeit bei diesen Versuchen.

Versuche, gemeinsam mit den HHrn. cand. chem. Karl Hils und Gustav Kirchhoff.

## I. Thio-harnstoffe und Senföl des Cyclohexylamins.

### 1. Dicyclohexyl-dithiocarbaminsaures Ammoniak (III).

In 5 g Cyclohexylamin wurden unter Eiskühlung 2 g Schwefelkohlenstoff eingetroppt; das unmittelbar gebildete feste Reaktionsprodukt gab aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 160°.

0.1623 g Sbst.: 0.2769 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (274). Ber. S 23.36. Gef. S 23.44.

## 2. *N,N'*-Di-cyclohexyl-thioharnstoff (I).

10 g Cyclohexylamin, in 25 g Alkohol gelöst, wurden mit 10 g Schwefelkohlenstoff unter Zugabe eines Körnchens Kaliumhydroxyd bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung erwärmt; nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Thioharnstoff in Würfeln vom Schmp. 180—181° (aus Weingeist) erhalten.

0.1598 g Sbst.: 0.1564 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S (240). Ber. S 13.36. Gef. S 13.45.

## 3. Cyclohexylsenföl (II).

Bei der Destillation des *N,N'*-Di-cyclohexyl-thioharnstoffes mit glasiger Phosphorsäure wurde eine äußerst stechend nach Senföl riechende Flüssigkeit erhalten; in besseren Ausbeuten entstand diese Substanz, als zu 10 g Cyclohexylamin in absolutem Äther gelöst 3.8 g CS<sub>2</sub> zugefügt und nach dem Abdampfen des Äthers das dithiocarbaminsaure Ammonium mit 13.5 g Sublimat und 200 ccm Wasser erhitzt wurde. Das Senföl destillierte hierbei am absteigenden Kühler ab, wurde ausgeäthert und zeigte nach dem Trocknen den Sdp. 219° bei 746 mm. Ausbeute 9 g.

0.1213 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 742 mm). — 0.1537 g Sbst.: 0.2563 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NS (141). Ber. N 10.08, S 22.70.

Gef. „ 9.93, „ 22.90.

## 4. Cyclohexyl-thioharnstoff (V).

Cyclohexylsenföl wurde unter Erwärmen mit trockenem Ammoniak gesättigt; nach einigen Stunden krystallisierten Säulen vom Schmp. 161—162° (aus Alkohol).

0.0990 g Sbst.: 15.5 ccm N (16°, 742 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S (158). Ber. N 17.72. Gef. N 17.73.

## 5. *N*-Phenyl-*N'*-cyclohexyl-thioharnstoff, CS(NH.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Äquimolekulare Mengen Cyclohexylsenföl und Anilin erstarren beim Schütteln rasch zu Krystallen, die, aus Alkohol umgelöst, bei 150—151° schmelzen. Derselbe Körper entsteht bei Einwirkung von 2,7 g Phenylsenföl auf 1.8 g Cyclohexylamin unter lebhafter Erwärmung.

0.1450 g Sbst.: 0.1470 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S (234). Ber. S 13.70. Gef. S 13.92.

## 6. Cyclohexyl-thiourethan (IV.)

bildet sich bei dreistündigem Erhitzen von 2 g Cyclohexylsenföl und 5 g absolutem Äthylalkohol im Rohr auf 100—110°. Derselbe Körper bildet sich auch bei längerem Stehen einer Auflösung von Cyclohexylsenföl in alkoholischer Kalilauge. Krystalle aus absolutem Alkohol vom Schmp. 45—46°.

0.2095 g Sbst.: 14.10 ccm N (16°, 743 mm).

$C_9H_{17}ONS$  (187). Ber. N 7.49. Gef. N 7.62.

## II. Harnstoffe und Isocyanat des Cyclohexylamins.

I. *N,N'*-Di-cyclohexyl-harnstoff (VI.)

bildet sich leicht beim Einleiten von Phosgen in Cyclohexylamin, wobei sich als Nebenprodukt salzsaures Cyclohexylamin abscheidet. Die Base wird mit Alkali abgetrennt und der Harnstoff aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp: 229—230°.

0.0778 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{13}H_{24}ON_2$  (224). Ber. N 12.50. Gef. N 12.63.

2. Cyclohexyl-isocyanat,  $C_6H_{11}.N:C:O$ .

20 g Cyclohexylamin fließen unter Eiskühlung in 100 g 20-proz. Phosgenlösung in Toluol ein. Das nicht umgesetzte Cyclohexylamin wird aus seinem salzsauren Salz durch schwaches Erwärmen mit Alkali freigemacht, vom Di-cyclohexyl-harnstoff abgetrennt, der mit Phosphorsäure-anhydrid gemischt und trocken destilliert wird. Hierbei geht ein stark zu Tränen reizendes Öl über vom Sdp. 175° bei 750 mm.

0.1302 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 750 mm).

$C_7H_{11}ON$  (125). Ber. N 11.20. Gef. N 11.35.

## 3. Cyclohexyl-harnstoff (VIII.).

Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Cyclohexyl-isocyanat entsteht sofort ein weißer Niederschlag, der aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 184° ergab.

0.0869 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 742 mm).

$C_7H_{14}ON_2$  (142). Ber. N 19.72. Gef. N 19.85.

4. *N*-Phenyl-*N'*-cyclohexyl-harnstoff (IX.)

entsteht sofort in Form eines Krystallbreies beim Mischen äquimolekularer Mengen Cyclohexyl-isocyanat mit Anilin. Weiße Nadeln aus Aceton vom Schmp. 182°.

0.1568 g Sbst.: 18.0 ccm N (16.5°, 742 mm).

$C_{13}H_{18}ON_2$  (218). Ber. N 12.85. Gef. N 12.98.

Dieselbe Substanz bildet sich beim Versetzen von Cyclohexylamin mit Phenyl-isocyanat.

### 5. Cyclohexyl-urethan (VII.)

bildet sich bei 3-stündigem Erwärmen von 2 g Cyclohexyl-isocyanat und 5 g absolutem Alkohol im Rohr auf 110°. Krystalle aus Weingeist vom Schmp. 57°.

0.1689 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 742 mm).

$C_9H_{17}O_2N$  (171). Ber. N 8.19. Gef. N 8.31.

### III. Die Alkylierung des Cyclohexylamins.

#### 1. Mit Dimethylsulfat zu *N*-Methyl-cyclohexylamin.

10 g Cyclohexylamin, mit 6 g Dimethylsulfat in 50 ccm Äther versetzt, gaben beim Erwärmen einen Niederschlag von methylschwefelsaurem Cyclohexylamin. Nadeln vom Schmp. 103° (aus Eisessig + Äther).

0.1573 g Sbst.: 0.1750 g  $BaSO_4$ .

$C_7H_{17}O_4NS$  (211). Ber. S 15.1. Gef. S 15.2.

Nach dem Abfiltrieren des Salzes wurde der Äther abgedampft und zur Abtrennung von nebenbei entstandenem *N*-Dimethyl-cyclohexylamin mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade erwärmt.

Acetyl-*N*-Methyl-cyclohexylamin: Öl vom Sdp. 249° bei 740 mm.

0.3547 g Sbst.: 29.4 ccm N (21°, 742 mm).

$C_9H_{17}ON$  (155). Ber. N 9.0. Gef. N 9.1.

Das Benzoyl-*N*-methyl-cyclohexylamin krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 76°.

Die aus der Acetyl- bzw. Benzoyl-Verbindung mit alkoholischem Kali verseifte Base siedete bei 147° und ist mit dem durch die katalytische Platin-Hydrierung des *N*-Methyl-anilins erhaltenen *N*-Methyl-cyclohexylamin<sup>1)</sup> identisch, was außer durch den Siedepunkt noch durch die Identität der nachfolgend beschriebenen Derivate hervorgeht.

#### Nitroso-*N*-Methyl-cyclohexylamin

entsteht durch Behandlung von 5 g *N*-Methyl-cyclohexylamin in ätherischer Lösung mit Nitrosylchlorid bis zur Neutralisation. Das salzsaure Salz des *N*-Methyl-cyclohexylamins schied sich in Nadeln vom Schmp. 176° ab, während nach dem Abdampfen des Äthers eine gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 121° bei 12 mm hinterblieb.

0.2433 g Sbst.: 43.8 ccm N (21°, 740 mm).

$C_7H_{14}ON_2$  (142). Ber. N 19.7. Gef. N 19.8.

<sup>1)</sup> B. 52, 1527 [1919].

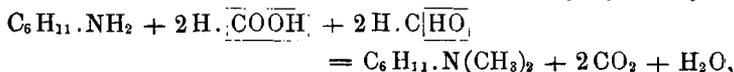
Das Pikrat entsteht aus *N*-Methyl-cyclohexylamin und alkoholischer Pikrinsäure; aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 170°.

0.2410 g Sbst.: 34.4 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{13}H_{18}O_7N_4$  (342). Ber. N 16.3. Gef. N 16.0.

## 2. Mit Formaldehyd und Ameisensäure zu *N*-Dimethyl-cyclohexylamin.

10 g Cyclohexylamin, 20 ccm Wasser, 18 g 40-proz. Formaldehyd und 10 g Ameisensäure wurden im Rohr 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Neben wenig *N*-Methyl-cyclohexylamin, das durch seine bei 76° schmelzende Benzoyl-Verbindung abgeschieden wurde, bildet sich zu 80 % der Theorie das bei 165° siedende *N*-Dimethyl-cyclohexylamin:



das durch die nachfolgenden Derivate mit dem durch die katalytische Platin-Reduktion des *N*-Dimethyl-anilins erhaltenen Reduktionsprodukte identifiziert wurde<sup>1)</sup>.

Das

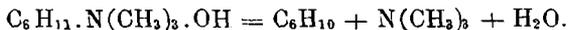
Trimethyl-cyclohexyl-ammoniumjodid,  $(CH_3)_3N(C_6H_{11}).J$ , schied sich beim Erkalten der erwärmten Lösung von 10 g Dimethyl-cyclohexylamin und 10 g Methyljodid in alkoholischer Lösung ab und krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 277°

0.1054 g Sbst.: 4.9 ccm N (20°, 746 mm).

$C_9H_{20}NJ$  (269). Ber. N 5.20, J 47.1.

Gef. » 5.19, » 46.9.

10 g Trimethyl-cyclohexyl-ammoniumjodid schieden beim Schütteln mit 20 g Silberoxyd einen Niederschlag von Jodsilber unter Bildung der quaternären Ammoniumbase ab, die beim Eindampfen in der wäßrigen Lösung völlig in Tetrahydro-benzol, Trimethylamin und Wasser zerfiel. Das überdestillierte Tetrahydro-benzol wurde isoliert und siedete bei 80—82°.



0.112 g Sbst.: 0.360 g  $CO_2$ , 0.123 g  $H_2O$ .

$C_6H_{10}$  (82). Ber. C 87.80, H 12.19.

Gef. » 89.66, » 12.29.

Das Pikrat des *N*-Dimethyl-cyclohexylamins krystallisierte aus Alkohol in Stäbchen vom Schmp. 181°.

0.2418 g Sbst.: 33.4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_{20}O_7N_4$  (356). Ber. N 15.7. Gef. N 15.6.

<sup>1)</sup> B. 52, 1527 [1919].

Nitroso-Verbindung. Beim Versetzen der ätherischen Lösung von *N*-Dimethyl-cyclohexylamin mit Nitrosylchlorid unter Kühlung entstand unter Abscheidung des salzsauren Dimethyl-cyclohexylamins (das aus Wasser krystallisiert bei 224° schmolz) in glatter Reaktion das früher beschriebene *N*-Nitroso-*N*-methyl-cyclohexylamin, ein Öl vom Sdp. 121° bei 12 mm.

0.1792 g Sbst.: 30.5 ccm N (14°, 742 mm).

$C_7H_{14}ON_2$  (142). Ber. N 19.72. Gef. N 19.45.

Das

*N*-Nitroso-*N*-methyl-cyclohexylamin,  $C_6H_{11}.N(NO).CH_3$ , wurde in salzsaurer Lösung mit Zinn unter Erwärmen reduziert, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers wurde eine Base vom Sdp. 147° erhalten, die auch durch ihre Benzoyl-Verbindung vom Schmp. 76° als *N*-Methyl-cyclohexylamin,  $C_6H_{11}.NH.CH_3$ , charakterisiert wurde.

Bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die trockne ätherische Lösung von *N*-Methyl-dicyclohexylamin<sup>1)</sup>,  $C_6H_{11}.N(CH_3).C_6H_{11}$ , die unter starkem Geruch nach Formaldehyd erfolgte, bildeten sich aus der ausgeätherten Lösung des Reaktionsproduktes Krystalle vom Schmp. 105°, die *N*-Nitroso-Verbindung des Dicyclohexylamins,  $C_6H_{11}.N(NO).C_6H_{11}$ .

Diese Nitroso-Verbindung wurde der Reduktion mit Zink und Salzsäure unterworfen und die erhaltene Base aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen destilliert. Sie erwies sich durch ihren Sdp. 250° und den Schmp. 20° als Dicyclohexylamin,  $C_6H_{11}.NH.C_6H_{11}$ . Diese Base wurde noch durch katalytische Reduktion des Diphenylamins mit kolloidem Platin hergestellt und durch ihre Nitroso-Verbindung vom Schmp. 105° identifiziert.

### 3. Mit Jodäthyl.

a) Zu *N*-Äthyl-cyclohexylamin. Unter Eiskühlung reagierten die beiden Komponenten glatt zu dem jodwasserstoffsäuren Salz. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung ging alles in die Benzoyl-Verbindung über, die bei 201° siedete. Diese Benzoylverbindung erstarrte nach längerem Stehen zu einem Kristallbrei.

0.1634 g Sbst.: 8.5 ccm N (13°, 742 mm).

$C_{13}H_{21}ON$  (231). Ber. N 6.06. Gef. N 5.97.

Die durch alkoholisches Kali verseifte Base erwies sich durch ihren Siedepunkt, sowie durch nachfolgend beschriebene Derivate als

<sup>1)</sup> A. Skita und W. Berendt, B. 52, 1522 [1919].

identisch mit dem durch die katalytische Platin-Reduktion des *N*-Äthyl-anilins erhaltenen *N*-Äthyl-cyclohexylamin<sup>1)</sup>.

Acetyl-Verbindung: Öl vom Sdp. 256° bei 740 mm.

0.2372 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{10}H_{19}ON$  (169). Ber. N 8.3. Gef. N 8.4.

Nitroso-Verbindung: Öl vom Sdp. 130° bei 12 mm, erhalten durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Base in ätherischer Lösung, wobei sich das salzsaure Salz des *N*-Äthyl-cyclohexylamins abschied, das in Krystallen aus Wasser vom Schmp. 184° erhalten wurde.

0.1745 g Sbst.: 28 ccm N (19°, 740 mm).

$C_8H_{16}ON_2$  (156). Ber. N 17.9. Gef. N 17.8.

Pikrat: Gelbe Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 133°.

0.2420 g Sbst.: 3.6 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_{20}O_7N_4$  (356). Ber. N 15.7. Gef. N 15.8.

#### b) Zu *N*-Diäthyl-cyclohexylamin.

Äquimolekulare Mengen Jodäthyl und Cyclohexylamin, mit der berechneten Menge Kali am Rückflußkühler gekocht, gaben nach dem Alkalischemachen des Reaktionsproduktes eine Base vom einheitlichen Sdp. 193°, die sich mit dem durch die katalytische Platin-Reduktion des *N*-Dimethyl-anilins erhaltenen *N*-Diäthyl-cyclohexylamin<sup>2)</sup> durch gleichen Siedepunkt, sowie durch gleiche Derivate identifizieren ließ. Das salzsaure Salz schmolz oberhalb 230°, das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in gelben Platten vom Schmp. 98°.

0.3000 g Sbst.: 39.0 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{16}H_{24}O_7N_4$  (384). Ber. N 14.5. Gef. N 14.6.

### IV. Die Platin-Katalyse des Äntifebrins und seiner Homologen.

Während das Acetanilid in denselben Mengenverhältnissen, in denen die Umwandlung des Anilins in Cyclohexylamin vorgenommen wurde, der Aufnahme von Wasserstoff Widerstand entgegengesetzte, konnte es bei größerer Platin-Konzentration und einer Temperatur von 70—80° in 12—16 Stdn völlig in das Acetyl-cyclohexylamin vom Schmp. 107° umgewandelt werden.

Bei weiterer Konzentration gelang es schließlich — ohne die Platinmenge zu erhöhen<sup>3)</sup> —, sowohl das Acetanilid, als auch die homologen Acetyl-*o*-, *m*- u. *p*-toluidine innerhalb 45 Minuten glatt in die korrespondierenden acetylierten Cyclohexylamine umzuwandeln.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> B. 52, 1529 [1919].

9.1 g Acetanilid bezw. 10 g *o*-, *m*- oder *p*-Acettoluid wurden in einer Lösung von 15 ccm einer 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 0.7 g Pt), 50 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0.15 g Platin), 20 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung und 27 ccm Wasser suspendiert und bei 70—85° mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt. Nachdem die theoretische Menge in 45 Minuten aufgenommen und eine weitere Absorption nicht mehr erfolgt war, wurden die Acetylverbindungen nach dem Eindampfen des Reaktionsproduktes zur Trockne durch Schütteln mit Äther aufgenommen, im Vakuum destilliert und aus Alkohol krystallisiert.

Acetyl-2-methyl-cyclohexylamin, Sdp.<sub>20</sub> 154°, Schmp. 50°.

0.2345 g Sbst.: 18.2 ccm N (13°, 740 mm).

$C_9H_{17}ON$  (155). Ber. N 9.03. Gef. N 9.01.

Acetyl-3-methyl-cyclohexylamin, Sdp.<sub>18</sub> 152°, Schmp. 74—75°.

0.2678 g Sbst.: 20.75 ccm N (13°, 740 mm).

$C_9H_{17}ON$  (155). Ber. N 9.03. Gef. N 9.00.

Acetyl-4-methyl-cyclohexylamin, Sdp.<sub>12</sub> 152°, Schmp. 77—78°.

0.2745 g Sbst.: 21.1 ccm N (13°, 740 mm).

$C_9H_{17}ON$  (155). Ber. N 9.03. Gef. N 8.93.

An freien Cyclohexylaminen waren keine wägbaren Mengen entstanden, und die Acetyl-Verbindungen wurden in so gut wie quantitativen Ausbeuten erhalten.

## V. Über die katalytische Reduktion von Amino-phenolen:

### 1. Des Phenacetins zu Hexahydro-antifebrin.

17.9 g Phenacetin, gelöst in 100 ccm Eisessig, wurden mit 21 ccm einer 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 1 g Platin), 15 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0.045 g Pt), 2 g Gummi arabicum und 65 ccm Wasser versetzt und bei 75° unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme war bereits in 1½ Stdn. beendet und betrug 9.0 l, entsprechend 4 Mol. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und in absolutem Alkohol aufgenommen; es krystallisierte in schönen weißen Nadeln vom Schmp. 106—107°, erwies. sich also als Acetyl-cyclohexylamin.

0.1005 g Sbst.: 0.2516 g CO<sub>2</sub>, 0.0955 g H<sub>2</sub>O. — 0.0772 g Sbst.: 7.0 ccm N (17°, 742 mm).

$C_8H_{15}ON$  (141). Ber. C 68.10, H 10.64, N 9.94.

Gef. » 68.28, » 10.67, » 10.12.

Anisol und Phenetol gaben unter diesen Bedingungen bei der Reduktion mit kolloidem Platin quantitativ den Cyclohexyl-methyl- bezw. -äthyl-äther, wobei die Reduktionsprodukte aus der alkalischen gelblichen Lösung mit Wasserdampf entfernt wurden.

Hexahydro-anisol, Sdp. 140° bei 740 mm.

0.1986 g Sbst.: 0.5376 g CO<sub>2</sub>, 0.2128 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (114). Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.82, » 12.00.

Hexahydro-phenetol, Sdp. 144—145° bei 738 mm.

0.1347 g Sbst.: 0.3710 g CO<sub>2</sub>, 0.1521 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128). Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 75.11, » 12.63.

## 2. Des Anisidins und Phenetidins zu Cyclohexylamin.

12.3 g Anisidin bzw. 13.7 g Phenetidin wurden in eine Mischung von 50 ccm Eisessig und 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) eingetragen, mit einer Lösung von 21 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 1 g Platin), 30 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0.09 g Pt), 2 g Gummi arabicum in 75 ccm Wasser versetzt und bei 40—50° mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Absorption von 4 Mol. war in beiden Fällen in 3 Stdn. beendet. Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit destillierte in beiden Fällen ein Basengemisch über, das sich in eine Base vom Sdp. 134—135° und eine vom Sdp.<sub>30</sub> 145° zerlegen ließ. Erstere wurde durch ihre Acetylverbindung vom Schmp. 107° als Cyclohexylamin erkannt; letztere erwies sich auch durch den Schmelzpunkt (330°) ihres salzsauren Salzes als Dicyclohexylamin.

Zur raschen Identifizierung besonders kleiner Mengen Cyclohexylamins ist das Toluol-*p*-sulfonsäure-Derivat, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, besonders geeignet. 2 g Cyclohexylamin wurden mit 17 ccm 10-proz. Natronlauge und 4 g Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid versetzt und erwärmt, wobei sich ein beim Erkalten erstarrendes Öl abschied. Krystalle aus Weingeist vom Schmp. 86°.

0.4469 g Sbst.: 0.4004 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS (253). Ber. S 12.6. Gef. S 12.3.

## 3. Des *p*- und *m*-Amino-phenols zu Cyclohexylamin.

12 g *p*- bzw. *m*-Amino-phenol, gelöst in 50 ccm Wasser und 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1.19), wurden mit einer Lösung von 21 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 1 g Pt), 30 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0.09 g Pt), 2 g Gummi arabicum, 50 ccm Eisessig, 90 ccm Wasser versetzt und bei 60—70° mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt, wobei in 4 Stdn. die für 4 Mol. berechnete Menge Wasserstoff absorbiert war. Auch hier war ein Gemisch von Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin entstanden, wobei letzteres sich in größerer Menge gebildet hatte und noch durch die Analyse seines salzsauren Salzes vom Schmp. 230° bestimmt wurde.

0.1337 g Sbst.: 8.0 ccm N (17°, 732 mm). — 0.1297 g Sbst.: 6.03 ccm  $^{1/10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NCl (217). Ber. N 6.43, Cl 16.32.  
Gef. » 6.65, » 16.48.

#### 4. Von *o*-Amino-phenol zu Dodekahydro-phenoxazin (S. 1246).

Ein Gemisch von 15 g *o*-Nitro-phenol, 50 ccm Eisessig, 50 ccm Wasser, 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1.19), 21 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 1 g Pt), 20 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0.06 g Pt) und 2 g Gummi arabicum wurden mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt, worauf unter rapider Absorption und Erwärmung zunächst die Reduktion der Nitrogruppe erfolgte und sich eine klare kolloide Lösung bildete. Die Hydrierung des Benzolkerns wurde bei 70° durchgeführt und war in 2 Stdn. beendet. Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit destillierte zunächst Cyclohexylamin und sodann ein im Destillat erstarrender Körper über, der aus Petroläther Krystalle vom Schmp. 103—104° lieferte.

0.0736 g Sbst.: 0.1985 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.0910 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 732 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON (195). Ber. C 73.85, H 10.77, N 7.19.  
Gef. » 73.06, » 10.65, » 7.46.

Die nach Schotten-Baumann hergestellte Benzoyl-Verbindung krystallisierte aus Alkohol in Pyramiden vom Schmp. 160—161°.

0.1041 g Sbst.: 4.1 ccm N (18°, 742 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N (299). Ber. N 4.68. Gef. N 4.42.

#### 140. Karl Fleischer und Fritz Siefert: Über Abkömmlinge des *ac*-Tetrahydro-naphthalins und Tetrahydro-acenaphthens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Mai 1920.)

Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Tetrahydro-naphthalin, Tetrahydro-acenaphthen und Tetrahydro-diphenyl, hat der eine von uns (F.) bereits am 24. Juli 1919 und am 24. Februar 1920 in der Frankfurter Chemischen Gesellschaft berichtet<sup>1)</sup>. Veranlaßt durch das zweite, unten genannte Referat hatte Hr. Prof.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 32, II 596 [1919]; 33, II 160 [1920]. Ch. Z. 44, 464 [1920].