

Methylester: $C_{16}H_{20}O_3$. Ber. C 73.8, H 7.7. Gef. C 73.6, H 7.5.

Äthylester: $C_{17}H_{22}O_3$. Ber. C 74.4, H 8.1. Gef. C 73.7, 74.2, H 8.3, 8.2.

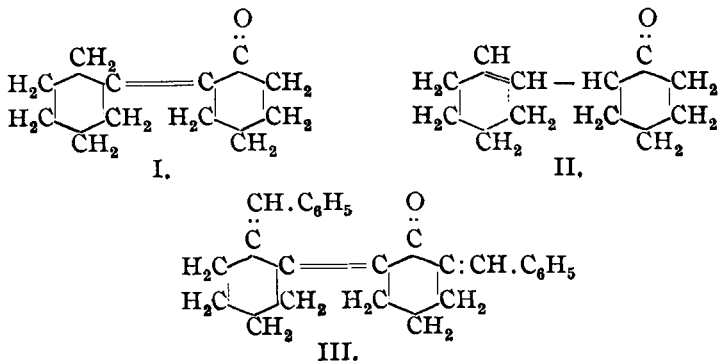
Aus den Estern könnte mit Natrium ein brückenringförmiges Hydro-resorcin entstehen, doch wurde aus dem Methylester nur die freie Säure erhalten. 2.4 g Äthylester in 40 g über Natrium getrockneten Benzol gelöst, dazu 0,2 g Natrium in Draht- oder Scheibenform. Nach kurzem Aufkochen schied sich ein dicker Brei aus; dann wurde mit Wasser versetzt, angesäuert, mit Wasser gewaschen und ausgeäthert. Man erhält ein dickes, gelbes Öl, das nicht krystallisiert. Mit Eisenchlorid tritt eine blauviolette Färbung ein. Die Kondensation durch pulverisiertes, alkohol-freies Natriumäthylat in absol.-ätherischer Lösung führte zum gleichen Produkt. Anilin, Phenyl-hydrazin und Semicarbazid gaben keine krystallisierenden Abkömmlinge. Durch Kochen mit Natronlauge geht das Öl in Lösung, und beim Ansäuern fällt die Monocarbonsäure aus; Schmp. 124—125°.

328. Karl Kunze: Über das Cyclohexyliden-cyclohexanon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 15. Juli 1926.)

Die Verbindung entsteht nach Wallach¹⁾ bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Cyclohexanon. Ich erhielt sie auch mittelst Chlorzink neben Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon und dem Dodekahydro-triphenylen von Mannich²⁾. Um eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln I und II herbeizuführen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer aromatische Aldehyde bei Gegenwart von alkoholischer Natronlauge einwirken lassen und Diaryliden-Verbindungen erhalten. Ist die Konstitution des Ketons, wie man nach seiner Bildungsweise annehmen sollte, die durch die Formel I bezeichnete,



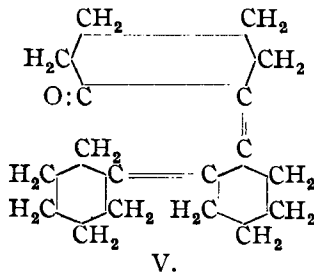
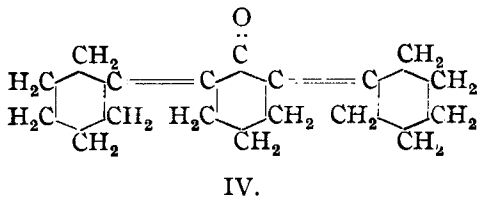
so ist die Voraussetzung zur Bildung von Diaryliden-Derivaten der Formel III gegeben. Die reaktive Wirkung des Carbonyls könnte nach Formel I über die C:C-Doppelbindung hin zum CH_2 fortgeleitet und durch den Ring verstärkt worden sein, wie in anderen ähnlichen Fällen. Doch ist ungewiß, ob eine Verschiebung der Doppelbindung von II zu I ursprünglich bei der Bildung des Ringketons, oder später unter dem Einfluß der Alkalilauge, erfolgt ist.

In alkoholisch-alkalischer Lösung addiert das Cyclohexyliden-cyclohexanon 1 Mol. Alkohol, mit Chlor- und Bromwasserstoff bildet es ein Hydrochlorid und Hydrobromid, beide farblose Addukte der Art B.

¹⁾ B. 29, 2965 [1896], 40, 70 [1907].

²⁾ B. 40, 153 [1907].

Dem Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon hatte Mannich³⁾ die Formel IV gegeben. Ich stellte fest, daß dieses Keton in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Wasser-Abspaltung in Dodekahydro-triphenylen übergeht. Diese Reaktion ist bei Annahme der Formel IV wenig wahrscheinlich. Ich glaube daher die Formel V aufstellen zu dürfen, wenigstens für denjenigen Teil des zähflüssigen, sicherlich nicht einheitlichen Öles, welcher der Kondensation zugänglich ist.



Die Formel V läßt noch den weiteren Schluß zu, daß man durch Kondensation von Cyclohexyliden-cyclohexanon (I) mit 1 Mol. Cyclohexanon ebenfalls zum Dodekahydro-triphenylen gelangen kann, was durch den Versuch bestätigt wurde.

Beschreibung der Versuche.

Durch Kondensation des Cyclohexanons mit methylalkoholischer Schwefelsäure nach Mannich⁴⁾ erhält man aus 100 g Cyclohexanon nach 10-stdg. Kochen etwa 6 g Dodekahydro-triphenylen; aus 60 g der öligen Kondensationsprodukte werden durch Destillation bei 18 mm Druck isoliert: 5 g Cyclohexanon (80—143°), 25 g Cyclohexyliden-cyclohexanon (144—146°), 3 g Zwischenlauf (147—214°), 6 g Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon (215—218°), 10 g höhere, dickkölige Kondensationsprodukte, die in der Kälte ein gelbes Harz bildeten (219—310°), 10 g Rückstand, dunkelbrauner Lack.

Durch Kondensation des Cyclohexanons mit Chlorzink gewinnt man weniger Dodekahydro-triphenylen, dafür aber mehr Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon. 60 g Chlorzink werden unter Toluol pulverisiert und zu 100 g Cyclohexanon gegeben. Nach 4-stdg. Kochen haben sich Krystalle des Dodekahydro-triphenylens abgeschieden; aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 232°. Die filtrierte, dunkelgrüne Reaktionsflüssigkeit wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert und das Öl im Vakuum destilliert. 100 g Cyclohexanon liefern nach diesem Verfahren nur 3 g Dodekahydro-triphenylen, dafür aber 80 g ölige Kondensationsprodukte, aus denen isoliert wurden: 6 g Cyclohexanon (80—143°, 18 mm Druck), 16 g Cyclohexyliden-cyclohexanon (144—146°), 4 g Zwischenlauf (147—214°), 23 g Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon (215—218°), 15 g höhere Kondensationsprodukte (219—310°), 15 g Rückstand.

Das Cyclohexanon hat das spez. Gew. 0.945 bei 20° und ist nur wenig zähflüssiger als Wasser: 112.6 (Wasser = 100). Das Cyclohexyliden-cyclohexanon mit dem spez. Gew. 1.006 bei 20° hat eine Zähigkeit von 1095 (Wasser = 100)⁵⁾.

³⁾ B. 40, 158 [1907]. ⁴⁾ B. 40, 153 [1907].

⁵⁾ Vorländer und Walter, Ph. Ch. 118, 1 [1925].

Die Kondensation des Cyclohexyliden-cyclohexanons mit Aldehyden in alkoholisch-alkalischer Lösung wurde zunächst so ausgeführt, daß auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Aldehyd angewandt wurde. Es bildeten sich dabei nur ölige Produkte, und erst nach Zugabe eines zweiten Mol. Aldehyd schied sich eine krystallisierte Verbindung aus.

Dibenzal-cyclohexyliden-cyclohexanon.

6 g Keton (1 Mol.) und 7.2 g Benzaldehyd (2 Mol.), gelöst in 80 ccm Wasser und 170 ccm Weingeist, werden mit 27 g 10-proz. Natronlauge 6 bis 8 Stdn. geschüttelt. Aus der dunkelroten Reaktionsflüssigkeit scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus, den man nach 2-tägigem Stehen absaugt. Aus einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol umkrystallisiert, nahezu farblose Nadelchen; erhalten 6–7 g Rohprodukt. In Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 168–169° (korr. 173–174°) unter Braunfärbung; erstarrt nach dem Aufschmelzen beim schnellen Abkühlen zu einem Lack, beim langsamen Erkalten und beim Reiben oder Impfen krystallinisch; nicht kr.-fl.

$C_{26}H_{26}O$. Ber. C 88.1, H 7.4. Gef. C 87.8, 87.9, 88.3, H 7.7, 7.8, 7.5.

Mol.-Gew. (Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol). Ber. 354. Gef. 359, 392.

Das Dibenzal-cyclohexyliden-cyclohexanon nimmt 2 Mol. Brom auf. Das entstehende Produkt ist jedoch ein Lack, der nicht krystallisiert.

Dianisal-cyclohexyliden-cyclohexanon.

Die Kondensation mit Anisaldehyd verläuft ähnlich wie die mit Benzaldehyd, doch etwas langsamer. 4 g Cyclohexyliden-cyclohexanon (1 Mol.) und 6.1 g Anisaldehyd (2 Mol.) werden in 40 g Weingeist gelöst und nach und nach 10 g Natronlauge (10%) hinzugegeben. Nach 6–8 Tagen bildet sich ein von zähem Öl durchsetzter Krystallbrei. Nahezu farblose Nadeln aus heißem Alkohol. In Äther, Benzol, Chloroform löslich, in Alkohol und Wasser schwer löslich. Schmp. 148–149° (korr. 152–153°), verhält sich beim Aufschmelzen ebenso wie die Dibenzal-Verbindung; nicht kr.-fl.

$C_{28}H_{30}O_2$. Ber. C 81.1, H 7.2. Gef. C 80.5, 80.5, H 7.3, 7.7.

Mol.-Gew. (Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol). Ber. 414. Gef. 388, 379.

Bei Anwendung von 1 Mol. Terephthalaldehyd auf 1 Mol. Keton entstehen in alkoholisch-alkalischer Lösung hochmolekulare Kondensationsprodukte. Es scheidet sich ein hellgelbes Pulver aus, das sich nicht umkrystallisieren läßt. Bei sehr hohen Temperaturen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

Die Aldehyd-Kondensationsprodukte lösen sich mit intensiven Farbtönen in konz. Schwefelsäure: Benzaldehyd gelborange, Anisaldehyd blutrot, Terphthalaldehyd rotbraun.

Hydrohaloide des Cyclohexyliden-cyclohexanons entstehen beim Einleiten von Halogenwasserstoff in das mit Eis gekühlte Keton. Dieses wird zähflüssiger und verwandelt sich nach eintägigem Stehen in einen Krystallbrei. Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser weiße Krystalle; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Das bereits von Wallach⁶⁾ dargestellte Hydrochlorid schmilzt bei 42–43°; das von mir gewonnene Hydrobromid bei 40–41°.

$C_{12}H_{16}OBr$. Ber. Br 30.8. Gef. Br 30.0, 30.3.

⁶⁾ B. 40, 70 [1907].

Bei Zugabe von Brom zur Chloroform-Lösung des Cyclohexyliden-cyclohexanons entwickelt sich bald Bromwasserstoff, und nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dickes Öl.

Die Verbindung des Cyclohexyliden-cyclohexanons mit Alkohol bildet sich bei mehrwöchigem Stehen einer Lösung von 2 g Cyclohexyliden-cyclohexanon in 5 ccm absol. Alkohol und 5 ccm einer 10-proz. Natriumalkoholat-Lösung oder von 2 g Dicycloketon in 10 ccm absol. Alkohol und 5 Tropfen einer 10-proz. Natronlauge in Form weißer Krystalle; umkrystallisiert aus Benzol; in Alkohol und Chloroform schwer löslich. Schmelzpunkt 160° .

$C_{12}H_{18}O + C_2H_5.OH$. Ber. C 74.9, H 10.8. Gef. C 75.0, 74.8, H 10.9, 11.0.
Mol.-Gew. (Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol). Ber. 224. Gef. 227, 240.

Cyclohexyliden-cyclohexanon bildet bei der Kondensation mit Cyclohexanon beträchtliche Mengen Dodekahydro-triphenylen neben Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon. Eine Lösung von 4.5 g Cyclohexyliden-cyclohexanon (1 Mol.) und 2.5 g Cyclohexanon (1 Mol.) in 10 g wasser-freiem Methylalkohol und 4 g konz. Schwefelsäure wird 12 Stdn. gekocht. Es scheidet sich ein mit Krystallen durchsetztes Öl aus; die Krystalle des Dodekahydro-triphenylens (1.8 g) schmelzen, aus Benzol umkrystallisiert, bei 232° . Außerdem hat sich hauptsächlich Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon gebildet. Dieses siedet bei 18 mm Druck zwischen $215-218^{\circ}$. Das dickflüssige Öl enthält noch kleine Mengen Dodekahydro-triphenylen. Zur Trennung wird das Öl in kaltem Alkohol gelöst, wobei der Kohlenwasserstoff auskrystallisiert. Das in der filtrierten Mutterlauge enthaltene Keton wird nochmals destilliert. 2 g so gereinigtes Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon werden in 25 ccm absol. Alkohol gelöst. Die Lösung gibt bei mehrtägigem Stehen keine Krystallisation von Dodekahydro-triphenylen. Auf Zusatz einiger Tropfen 10-proz. Natronlauge oder Natriumalkoholat-Lösung scheiden sich nach 1-2 Tagen Krystalle ab, die, aus Benzol umkrystallisiert, sich durch den Schmp. 232° als Dodekahydro-triphenylen identifizieren lassen.

Die Verbindungen von Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon mit Benzaldehyd und Anisaldehyd sind zähflüssige Öle.

329. D. Vorländer und W. H. Keesom: Über den krystallisierten Stickstoff.

(Eingegangen am 16. Juli 1926.)

Nach Angaben von Walter Wahl¹⁾ krystallisiert der Stickstoff beim Erstarren aus dem flüssigen Zustand bei -210° im regulären System und ist optisch vollständig isotrop. Andererseits haben De Smedt und Keesom²⁾ die Struktur des krystallisierten Stickstoffs bei -253° , der Temperatur des siedenden Wasserstoffs, mittels Röntgen-Analyse untersucht und gefunden, daß der Stickstoff sehr wahrscheinlich bei dieser tieferen Temperatur nicht regulär ist. Von Eucken³⁾ und von Keesom und Kamerlingh Onnes⁴⁾ war ein Umwandlungspunkt bei -238° ermittelt worden.

1) Proc. roy. Soc. 87, 371 (A) [1912], 88, 61 (A) [1913]; Ph. Ch. 84, 106 [1913].

2) Comm. f. the Physic. Labor. of the Univ. of Leiden, Nr. 178b, 21 [1925].

3) Ber. Dtsch. Phys. Ges. 18, 1 [1916].

4) Comm. Leiden Nr. 149, 8 (Ann.) [1916].