

0.2235 g Sbst.: 0.5837 g CO₂, 0.3028 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 757 mm).

C₈H₁₅N (101). Ber. C 71.3, H 14.8, N 13.9. Gef. C 71.2, H 15.1, N 14.1.

2b) *N*-Äthyl-cyclohexylamin: In gleicher Weise reduziert wie beim Methyl-äthyl-keton beschrieben, lieferte das Cyclohexanon mit Äthylamin in vorzüglicher Ausbeute das bei 161° siedende *N*-Äthyl-cyclohexylamin.

0.1388 g Sbst.: 0.3855 g CO₂, 0.1700 g H₂O. — 0.1749 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 754 mm).

C₈H₁₇N (127). Ber. C 75.6, H 13.4, N 11.0. Gef. C 75.5, H 13.7, N 11.0.

Das leicht aus der Base erhaltliche salzsaure Salz zeigt den in der Literatur angegebenen Schmp. 182—183°⁹⁾.

220. Erich Goth: Über *ar.*- α -substituierte Hydrindene.

[Aus d. Chem. Institut d Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. Mai 1928.)

Gelegentlich von Untersuchungen, über die an anderer Stelle zu berichten sein wird, wurden größere Mengen von *ar.*- β -Nitro- und *ar.*- β -Amino-hydrinden benötigt. Bei der Darstellung dieser Verbindungen erhält man auch sehr viel von den entsprechenden α -Isomeren. Aromatische Nitro- und Amino-hydrindene wurden zuerst von Borsche¹⁾ und Mitarbeitern, später von Lindner und Bruhin²⁾ beschrieben. In Bezug auf das α -Amino-Derivat herrscht dabei keine Übereinstimmung. Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Borsche wurden darum die bereits vorliegenden Angaben einer Nachprüfung unterzogen mit folgendem Ergebnis:

ar.- α -Amino-hydrinden: Schmp. —3° (Borsche und Bodenstein: +9°; Lindner und Bruhin: —2°).

Acetylverbindung: Schmp. 126° (Borsche und Bodenstein: 40—41°; Lindner und Bruhin: 126—127°).

Benzoylverbindung: Schmp. 136° (Borsche und Bodenstein: 136°).

Außerdem wurde das α -Oxy-hydrinden dargestellt, das früher von Moschner³⁾ auf anderem Wege erhalten worden war und nur als Öl beschrieben ist: Schmp. 47—51°.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung von Inden zu Hydrinden: Je 2 kg Inden wurden mit 50 g Nickel-Katalysator im Rühr-Autoklaven nach der Methode von Schroeter bei ca. 110° und 40—50 Atm. Druck im Verlaufe von 1½—2 Stdn. zu Hydrinden hydriert. Das erhaltene Produkt war so einheitlich, daß es ohne weitere Reinigung zur Nitrierung verwandt werden konnte. Die Nitrierung und die Trennung von α - und β -Nitro-hydrinden erfolgten nach den Angaben von Lindner und Bruhin.

⁹⁾ P. Sabatier, Compt. rend. Acad. Sciences 138, 1258; A. Skita und W. Barendt, B. 52, 1519 [1919].

¹⁾ B. 59, 1909 [1926].

²⁾ B. 60, 436 [1927].

³⁾ B. 34, 1258 [1901].

Hydrierung von *ar.*-Nitro- zu *ar.*-Amino-hydrinden: Aus den isolierten Nitroverbindungen wurden die Aminoderivate wiederum durch Hydrieren mit Nickel im Rühr-Autoklaven gewonnen. 1430 g *ar.*- β -Nitrohydrinden mit ca. 50 g Katalysator nahmen bei 125–135° und 40–60 Atm. Druck in $3\frac{1}{4}$ Stdn. 600 l Wasserstoff auf (entsprechend der theoretischen Menge). Das Amin wurde dem Autoklaven als weißer Krystallkuchen entnommen. Fast genau so schnell ging die Hydrierung von *ar.*- α -Nitro- zu *ar.*- α -Amino-hydrinden vonstatten. Aus letzterem wurde mit Essigsäureanhydrid die Acetyl- und mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung dargestellt.

ar.- α -Oxy-hydrinden, durch Diazotieren und Verkochen von *ar.*- α -Amino-hydrinden: Zu 100 g Amino-hydrinden in 3 l Wasser und 44 ccm Schwefelsäure (das Sulfat ist größtenteils krystallin ausgefallen) läßt man unter Kühlung und gutem Rühren eine Lösung von 60–65 g Natriumnitrit zutropfen, bis eine Probe Jodkalium-Stärke-Papier bläut. Die Lösung wird dann $\frac{3}{4}$ Stdn. auf ca. 50° gehalten, nach dem Abkühlen das Phenol in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergab 61 g *ar.*- α -Oxy-hydrinden, Sdp.₁₂ 120°; Schmp. 47–51° (aus Petroläther).

3.179 mg Sbst.: 10.950 mg CO₂, 2.520 mg H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.6, H 7.4. Gef. C 80.35, H 7.58.

221. Kurt Hess und Noah Ljubitsch: Über die Acetylierung von Cellulose mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 19. Mai 1928.)

Bis jetzt sind für die Acetylierung der Cellulose nur Verfahren bekannt geworden, bei denen von der Gegenwart von solchen Katalysatoren Gebrauch gemacht wird, die selbst unter Umständen eine energische Wirkung (hydrolytischer Art) auf die Cellulose ausüben können. In den zahlreichen Vorschriften für die Acetylierung der Cellulose sind als Katalysatoren Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure usw., saure Salze, sowie durch Hydrolyse sauer reagierende Salze (schwache Base mit starken Säuren) angegeben. Auch Chlorzink bei Gegenwart von Essigsäure, das für die Acetylierung der Cellulose oft verwendet worden ist, muß nach einer Untersuchung von H. Meerwein¹⁾ über die stark saure Natur komplexer Säuren aus Neutralsalzen und schwachen Säuren als stark saures Reagens betrachtet werden, was übrigens auch mit der bekannten Tatsache in Übereinstimmung steht, daß man mit diesem Reagens bequem eine Hydrolyse der Cellulose durchführen kann. Man ist daher zu der Auffassung gekommen²⁾, daß die Acetylierung der Cellulose ohne einhergehende hydrolysierende Wirkung nicht möglich sei.

Wir haben einen Weg gefunden, um Cellulose unter Bedingungen zu acetylieren, bei denen der hydrolytische Einfluß auf ein Minimum beschränkt ist bzw. überhaupt vollkommen fortfällt.

¹⁾ H. Meerwein, A. **453**, 16 [1927], **455**, 250 [1927].

²⁾ H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 67, 89 [1919].