

Methanol eingelegt. Das getrocknete, schwach gelbliche Produkt wog 22 g. Es ist unlöslich in allen untersuchten Lösungsmitteln, in einigen aber quellbar.

0.1449 g Sbst.: 0.3158 g CO<sub>2</sub>, 0.0643 g H<sub>2</sub>O. — 0.1716 g Sbst.: 0.3739 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O. — 0.2062 g Sbst.: 0.1725 g AgJ. — 0.2025 g Sbst.: 0.1639 g AgJ (Zeisel). — 0.9648 g Sbst.: 46.51 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH. — 0.9867 g Sbst.: 46.92 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH (Ost-Katayama).

Gef. C 59.44, 59.42, H 4.97, 5.05, OCH<sub>3</sub> 11.06, 10.70, CH<sub>3</sub>.CO 20.73, 20.45.

#### 5. Versuche zur Abspaltung von Formaldehyd.

Lignin, Acetyl-lignin und die beiden oxydierten Präparate von Acetyl-lignin wurden genau nach den Angaben von Freudenberg und Harder<sup>12)</sup> der Salzsäure-Destillation nach Tollens unterworfen. Aus weiteren Versuchen mit Formaldehyd gewannen wir nicht den Eindruck, daß die Fällung mit Barbitursäure<sup>13)</sup> eine quantitative Bestimmungs-Methode für Formaldehyd ist. Unsere extremen Werte haben wir bereits im allgemeinen Teil (vergl. Tabelle 2) mitgeteilt.

#### 6. Weitere Versuche.

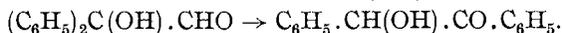
Die Versuche, die zu den Ergebnissen von Tabelle 3 (S. 2650) geführt haben, wurden so angestellt, daß in kalibrierten Reagensgläsern je 5 ccm Substanz mit 20 ccm Pyridin übergossen wurden und die Quellungs-Erscheinung photographisch festgehalten wurde.

### 419. S. Danilow und E. Venus-Danilowa: Isomerisation der Oxy-aldehyde, II. Mitteil.: Umwandlung von Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd und Di-cyclohexyl-glykolaldehyd.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staats-Universität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 29. Juli 1929.)

Am Beispiel des Diphenyl-glykolaldehyds<sup>1)</sup> ist festgestellt worden, daß  $\alpha$ -Oxy-aldehyde, (R)(R')C(OH).CHO, beim Erhitzen in Gegenwart von Schwefelsäure sich zu  $\alpha$ -Oxy-ketonen, R.CH(OH).CO.R', isomerisieren:



Es gelang nun, eine analoge Umwandlung auch beim Di-cyclohexyl-glykolaldehyd, welcher über den Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd synthetisiert wurde, durchzuführen. Letzterer wurde durch Bromieren des Di-cyclohexyl-acetaldehyds<sup>2)</sup> in Schwefelkohlenstoff-Lösung gewonnen; er stellt eine krystallinische Substanz vom Schmp. 59.5<sup>0</sup> dar. Beim Erhitzen mit Silberacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung lieferte der Brom-aldehyd dann den Di-cyclohexyl-glykolaldehyd. Das erhaltene Produkt bestand aus einem Gemisch einer krystallinischen monomeren Form des Oxy-aldehyds (Schmp. 74.5<sup>0</sup>) und einer öligen Modifikation derselben Substanz, die möglicherweise der Oxydform des Oxy-aldehyds entspricht:  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}\cdot\text{OH}$ . Bei der Untersuchung des Diphenyl-glykolaldehyds wurden ebenfalls zwei Modifikationen beobachtet. Die Ursache dieser Erscheinung ist von uns noch nicht aufgeklärt worden.

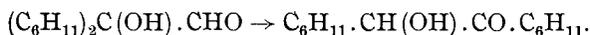
<sup>12)</sup> Wir danken Hrn. Direktor Heymann, sowie der I.-G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, für die Überlassung der notwendigen Barbitursäure.

<sup>1)</sup> S. Danilow, B. **60**, 2390 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1107 [1927].

<sup>2)</sup> E. Venus-Danilowa, B. **61**, 1954 [1928]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 53 [1929].

Der krystallinische und der ölige Oxy-aldehyd bilden nur je ein Oxim (Schmp. 143<sup>0</sup>) und Semicarbazon (Schmp. 215—218<sup>0</sup> unt. Zers.); sie liefern bei der Oxydation Di-cyclohexyl-keton und Di-cyclohexyl-glykolsäure und verwandeln sich bei der Isomerisation in ein und dasselbe Oxy-keton. Die Struktur der Di-cyclohexyl-glykolsäure wurde durch Reduktion zu Di-cyclohexyl-essigsäure<sup>3)</sup> festgestellt.

Beim Erhitzen bis auf 135<sup>0</sup> in wäßrig-alkohol. Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure isomerisiert sich der Di-cyclohexyl-glykolaldehyd vollständig zu Dodekahydro-benzoin:



Ein ungesättigter Aldehyd ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ): $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})\cdot\text{CHO}$ , der durch Wasser-Abspaltung aus dem Oxy-aldehyd entstehen könnte, wurde nicht nachgewiesen.

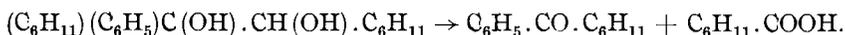
Dem so erhaltenen Dodekahydro-benzoin entsprechen zwei Semicarbazone ( $\alpha$ -Semicarbazon mit dem Schmp. 175—176<sup>0</sup> und  $\beta$ -Semicarbazon vom Schmp. 188<sup>0</sup> unt. Zers.), aber nur ein Oxim (Schmp. 117—118<sup>0</sup>). Das Oxy-keton läßt sich im Vakuum (Sdp.<sub>3</sub> 140—141.5<sup>0</sup>, Sdp.<sub>10</sub> 164—165<sup>0</sup>) destillieren, doch entsteht bei wiederholter Destillation jedesmal ein öliges Rückstand, dem etwas Diketon beigemischt ist.

Zum Vergleich mit dem durch Isomerisation erhaltenen Oxy-keton wurde das Dodekahydro-benzoin aus Cyclohexan-carbonsäure-ester durch Einwirkung von Natrium nach der allgemeinen Methode von Bouveault<sup>4)</sup> synthetisch dargestellt. Das nach dieser Methode erhaltene Oxy-keton enthielt ebenfalls eine Beimischung von Diketon. Dem Ergebnis der Titration mit Fehlingscher Lösung nach besteht das erhaltene Gemisch aus 85% Oxy-keton und 15% Diketon.

Um reines Dodekahydro-benzoin zu erhalten, wurde das nach Bouveault hergestellte Gemisch mit Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure, noch besser Essigsäure) reduziert. Diese Reduktion mit Wasserstoff ist nicht nur bei der Synthese des Oxy-ketons nach Bouveault zweckmäßig, sondern auch in allen den Fällen, in welchen das Oxy-keton mit Diketon verunreinigt ist, was eigentlich fast immer vorkommt.

Die Eigenschaften des synthetischen Oxy-ketons und des durch Isomerisation erhaltenen Dodekahydro-benzoins sind fast die gleichen, so daß man beide Substanzen als identisch ansehen muß.

Um die Struktur des erhaltenen Oxy-ketons noch stärker zu beweisen, wurde aus ihm durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid das entsprechende sekundär-tertiäre  $\alpha$ -Glykol, das Phenyl-1-di-cyclohexyl-1.2-äthandiol-(1.2) (Schmp. 163—163.5<sup>0</sup>), hergestellt, welches bei der Oxydation Phenyl-cyclohexyl-keton und Cyclohexan-carbonsäure lieferte:



Bei der Behandlung mit Fehlingscher Lösung oder mit Salpetersäure oxydiert sich Dodekahydro-benzoin zum entsprechenden Diketon, dem Di-cyclohexyl-1.2-äthandion-(1.2) (Dodekahydro-benzil), welches leicht zum Oxy-keton zurückreduziert werden kann.

<sup>3)</sup> E. Venus-Danilowa, B. **61**, 1960 [1928].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 629 [1906].

Das Diketon liefert keine charakteristischen Hydroxylamin- und Semicarbazid-Derivate: Das Dioxim schmilzt gegen  $213^{\circ}$  unt. Zers., das Disemicarbazon gegen  $116^{\circ}$  unt. Zers.

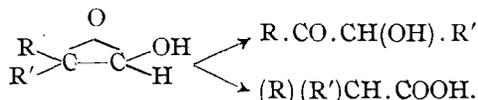
Das Dodekahydro-benzil läßt sich, im Unterschied von Benzil, durch Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Kalilauge nicht in die entsprechende Oxy-säure verwandeln und bildet auch keine Chinone. Möglicherweise ist die Valenz-Beanspruchung der Cyclohexyl-Radikale zu mangelhaft, um die Veränderung des symmetrisch substituierten Äthan-Skeletts zur Oxy-säure mit einem verzweigten Kohlenstoff-Skelett hervorzurufen, wie dies bei Arylen und anderen Radikalen so leicht stattfindet<sup>5)</sup>.

Unter Einwirkung von Kalilauge spaltet sich Di-cyclohexyl-1,2-äthan-dion-(1.2) (Dodekahydro-benzil) in Hexahydro-benzaldehyd und Cyclohexan-carbonsäure unter gleichzeitiger Bildung von klebrigen, undestillierbaren Produkten:



Eine solche Spaltung eines Diketons durch Alkalien in Aldehyd und Säure ist schon mehrfach beobachtet worden<sup>6)</sup>.

Nach der früheren Mitteilung über den Diphenyl-glykolaldehyd<sup>7)</sup> kann die Umwandlung der Oxy-aldehyde in zwei Richtungen verlaufen und 1. zu einem Oxy-keton und 2. zu einer Säure führen. Es erscheint sehr einleuchtend, diese Umwandlungen durch Schemata zu erläutern, welche den von A. Faworsky<sup>8)</sup> für Brom- und Oxy-ketone angegebenen analog sind:



Eine Isomerisation der Oxy-ketone zu Säuren wurde auch von Lachman<sup>9)</sup> beobachtet. Beim Erhitzen von Benzoin mit Schwefelsäure bis auf  $250^{\circ}$  enthielt er die Diphenyl-essigsäure, jedoch nur mit kleiner Ausbeute (10%). Da sich nun der Diphenyl-glykolaldehyd im sauren Medium zu Benzoin isomerisiert, so läßt sich auch aus diesem eine Bildung von Diphenyl-essigsäure erwarten, die unter den angegebenen Bedingungen als die stabilere Form erscheint:



Eine besondere Frage ist es allerdings, ob die Umwandlung von Diphenyl-glykolaldehyd in Diphenyl-essigsäure, abgesehen vom Benzoin, praktisch ausführbar ist<sup>10)</sup>.

Die Umwandlung in Säuren muß jedoch bei den Halogen-aldehyden leichter als bei den Oxy-aldehyden verlaufen. Einige Beispiele für diese Umwandlung von Halogen-carbonylverbindungen sind schon seit langem

<sup>5)</sup> vergl. Le Sueur, Journ. chem. Soc. London **79**, 1313 [1901]; Nicolet und Jurist, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1136 [1922]; Lachman, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2091 [1921].

<sup>6)</sup> vergl. z. B. die Spaltung von Benzil: Michael und Palmer, Amer. chem. Journ. **7**, 190 [1885] und andere.

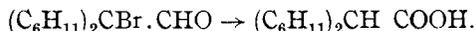
<sup>7)</sup> S. Danilow, l. c. <sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 218 [1926].

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1529 [1923].

<sup>10)</sup> vergl. Moureu, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 101 [1899].

bekannt; so erhielt Wallach<sup>11)</sup> Dichlor-essigsäure aus Chloral; A. Faworsky<sup>12)</sup> verwandelte Di- und Monohalogen-ketone in Säuren, und Kirrman<sup>13)</sup> hat vor kurzem die Umwandlung des  $\alpha$ -Brom-önanthaldehyds in Önanthensäure durchgeführt.

Im experimentellen Teile dieser Mitteilung wird nun eine fast quantitative Umwandlung des Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyds in Di-cyclohexyl-essigsäure durch Erhitzen mit Silberoxyd beschrieben:



### Beschreibung der Versuche.

#### Di-cyclohexyl-acetaldehyd.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller im folgenden beschriebenen Verbindungen diente der Di-cyclohexyl-acetaldehyd, welcher vor kurzem von E. Venus-Danilowa<sup>14)</sup> synthetisiert worden ist und folgende physikalische Eigenschaften besitzt:

Sdp.<sub>10</sub> 153—153.5°;  $d_4^0 = 0.9808$ ,  $d_{20}^{20} = 0.9676$ ,  $d_4^{20} = 0.9621$ ;  $n_D^{20} = 1.49025$ ; MR ber. 62.46 (Eisenlohr), 62.53 (Brühl), gef. MR 62.52; Oxim: Schmp. 108—109°; Semicarbazon: Schmp. 184—184.5°.

#### Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd.

Es wurden mehrere Versuche über die Einwirkung von Brom auf Di-cyclohexyl-acetaldehyd durchgeführt; als Beispiel sei der folgende beschrieben: 25 g Di-cyclohexyl-acetaldehyd werden in 150 ccm trockenem, frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff gelöst; in die bis auf 0° abgekühlte Lösung werden dann unter lebhaftem Umrühren in einem trocknen CO<sub>2</sub>-Strom innerhalb 1 Stde. 19.5 g Brom eingetropt. Im Anfang der Bromierung entfärbte sich die Lösung ziemlich rasch; als aber die Hälfte des Broms zugefügt war, verlief die Entfärbung bedeutend langsamer. Nach Zugabe der Gesamtmenge des Broms und nach noch 3-stdg. Umrühren wurde der Schwefelkohlenstoff von der klaren, gelbroten Flüssigkeit im Vakuum abgedampft, der dicke, braune Rückstand mit Äther verdünnt, mit schwacher Soda-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 35 g einer dicken, braunen Masse, die nach dem Abdunsten der letzten Äther-Reste sehr bald krystallisierte. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus warmem 96-proz. Alkohol wurden 27 g reiner, krystallinischer Substanz erhalten, die in kaltem Alkohol schwer, in Benzol leichter und in Äther sehr leicht löslich war. Der Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd krystallisiert aus Alkohol in langen, durchsichtigen Nadeln mit dem Schmp. 59.5°. Die Ausbeute an reinem Aldehyd erreichte gegen 77% der Theorie.

0.1780 g Sbst.: 0.3799 g CO<sub>2</sub>, 0.1293 g H<sub>2</sub>O. — 0.2154 g Sbst.: 0.4589 g CO<sub>2</sub>, 0.1552 g H<sub>2</sub>O. — 0.2062 g Sbst.: 0.1337 g AgBr. — 0.2129 g Sbst.: 0.1417 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>OBr. Ber. C 58.54, H 8.04, Br 27.87.  
Gef. „ 58.21, 58.10, „ 8.07, 8.01, „ 27.59, 28.31.

<sup>11)</sup> A. **173**, 288; B. **10**, 1525, 2120 [1877].

<sup>12)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1097 [1914] und andere.

<sup>13)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1463 [1927]; Dissertat. 1928.

<sup>14)</sup> B. **61**, 1954 [1928]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 53 [1929].

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 50$ ): 0.2500 g Sbst. in 13.47 g Benzol:  $\Delta$  0.36°. — 0.1467 g Sbst. in 14.88 g Benzol:  $\Delta$  0.19°.

$C_{14}H_{23}OBr$ . Ber. Mol.-Gew. 287. Gef. Mol.-Gew. 258, 262.

Nach diesen Analysen entspricht die erhaltene Substanz vom Schmp. 59.5° der monomeren Form des Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyds.

Das Oxim aus dem Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd bildet sich langsam beim 2—3-stdg. Erwärmen einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Brom-aldehyds mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin und Soda im Wasserbade. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Oxim in kleinen Büscheln feiner Nadeln ab. Beim Lösen der Krystalle in siedendem Alkohol bildet sich anfangs ein klebriges Öl, welches aber beim Stehen langsam krystallisiert. Beim Umlösen aus warmem 96-proz. Alkohol scheidet sich das Oxim in langen, glänzenden, feinen Nadeln ab, die sich schon bei 126° gelb färben, bei 138° erweichen und bei 143° unt. Zers. schmelzen.

0.1011 g Sbst.: 0.2599 g  $CO_2$ , 0.0956 g  $H_2O$ . — 0.1402 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{14}H_{25}O_2N$ . Ber. C 70.29, H 10.46, N 5.86. Gef. C 70.11, H 10.50, N 6.05.

Das Semicarbazon aus dem Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd erhält man im zugeschmolzenen Rohr bei 2-stdg. Erhitzen im Wasserbade einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Brom-aldehyds mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat. Das Produkt wird dann in Wasser gegossen und die feste Substanz abfiltriert. Letztere enthält kein Halogen und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus warmem 96-proz. Alkohol schmilzt das Semicarbazon bei 215—218° unt. Zers., nachdem es sich schon bei 185° gelb und bei 210° bräunlich gefärbt hat.

0.1174 g Sbst.: 0.2746 g  $CO_2$ , 0.1048 g  $H_2O$ . — 0.1032 g Sbst.: 0.2421 g  $CO_2$ , 0.0913 g  $H_2O$ . — 0.1086 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{15}H_{27}O_2N_3$ . Ber. C 64.06, H 9.61, N 14.95.  
Gef. „ 63.79, 63.98, „ 9.92, 9.83, „ 15.19.

Das Oxim und das Semicarbazon aus dem Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd sind mithin Derivate des Di-cyclohexyl-oxy-acetaldehyds.

#### Isomerisation des Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyds.

Beim Erhitzen mit Silberoxyd oxydiert sich der Aldehyd nicht zur Di-cyclohexyl-brom- oder -oxy-essigsäure und verwandelt sich auch nicht in den Oxy-aldehyd, sondern isomerisiert sich zur Di-cyclohexyl-essigsäure.

6 g Brom-aldehyd (Schmp. 59.5°) und das frisch gefällte Silberoxyd aus 36 g  $AgNO_3$  und 10.2 g KOH wurden mit 80 ccm Wasser unter Umrühren im siedenden Wasserbade 12 Std. (bis zur völlig negativen Reaktion auf Halogen nach Beilstein) erwärmt. Neutrale Produkte waren nicht vorhanden. Der Rückstand der Silbersalze wurde dann bis zum Sieden erhitzt und die abfiltrierte Flüssigkeit im Vakuum-Exsiccator eingedampft. Da die ausgeschiedenen Silbersalze nicht sehr stabil sind und sich leicht zersetzen, wurden sie mit verd. Schwefelsäure zerlegt und die frei gemachte organische Säure mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Umkrystallisieren aus Äther schieden sich Krystalle in Form kleiner Würfel vom Schmp. 134.5—135° aus. Die so erhaltene Di-cyclohexyl-essigsäure ergab keine Schmp.-Depression mit einem Präparat dieser Säure von anderer Herkunft (E. Venus-Danilowa, l. c.), mit dem sie sich auch in den sonstigen Eigenschaften als vollständig identisch erwies. Ausbeute: 3.9 g = 85% d. Th.

0.1536 g Sbst.: 0.4212 g  $CO_2$ , 0.1480 g  $H_2O$ . — 0.1401 g Sbst.: 0.3843 g  $CO_2$ , 0.1386 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{24}O_2$ . Ber. C 75.00, H 10.71. Gef. C 74.79, 74.81, H 10.71, 10.99.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 50$ ): 0.1308 g Sbst. in 20.05 g Benzol:  $\Delta$  0.15°.

$C_{14}H_{24}O_2$ . Ber. Mol.-Gew. 224. Gef. Mol.-Gew. 217.3.

Da auch zwei weitere Versuche, die unter analogen Bedingungen durchgeführt wurden, dieselben Resultate lieferten, verläuft die Umwandlung des Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyds in die Di-cyclohexyl-essigsäure glatt und mit fast theoretischer Ausbeute.

### Di-cyclohexyl-oxy-acetaldehyd.

Dieser Aldehyd entsteht aus dem Brom-aldehyd beim Erhitzen mit Bariumcarbonat oder Silberacetat.

Beim Erhitzen von 5 g Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd mit einem Überschuß an frisch gefälltem Bariumcarbonat im siedenden Wasserbade

Nr. der Versuche	Brom-aldehyd in g	$CH_3, CO_2Ag$ in g	Lösungs-mittel	Erhitzen bis auf 100°	kryst. Oxy-aldehyd in g	ölig. Oxy-aldehyd in g	Gesamt-Ausbeute in %
1	2.5	3.5	28 ccm $C_2H_5$ . OH + 8 ccm $H_2O$	im Ballon, 14 Stdn.	1.1	0.5	82.0
2	5	6.5	50 ccm $C_2H_5$ . OH + 15 ccm $H_2O$	im Rohr, 15 Stdn.	2.1	0.9	77.0
3	5	6.5	60 ccm 85-proz. $CH_3, COOH$	im Rohr, 12 Stdn.	1.3	1.2	64.0
4	5	6.5	50 ccm absol. Alkohol	im Rohr, 28 Stdn.	Beimischung von Brom-aldehyd		Brom-
4a	5	6.5 + 2 g nach 28 Stdn.	dasselbe + 10 ccm $H_2O$ nach 28 Stdn.	im Rohr, nach 5 Stdn.	1.4	1.3	66.6
5	6.5	8.5	50 ccm $C_2H_5$ . OH + 15 ccm $H_2O$	im Rohr, 13 Stdn.	3.2	1.3	88.0
6	10	13	77 ccm $C_2H_5$ . OH + 23 ccm $H_2O$	im Ballon, 16 Stdn.	4.9	2.1	89.0
7	5	6.2	39 ccm $C_2H_5$ . OH + 11 ccm $H_2O$	im Ballon, 7 Stdn.	2.4	1	87.0
8	4.5	5.6	36 ccm $C_2H_5$ . OH + 10 ccm $H_2O$	im Ballon, 5 Stdn.	2.1	0.9	85.7
9	4.5	5.6	36 ccm $C_2H_5$ . OH + 10 ccm $H_2O$	im Ballon, 5 Stdn.	2.2	0.8	85.5
10	10	12.4	78 ccm $C_2H_5$ . OH + 23 ccm $H_2O$	im Ballon, 14 Stdn.	4.8	2	87.2

ergab sich auch nach 100-stdg. Einwirkung nur ein Gemisch von Brom- und Oxy-aldehyd. Viel rascher verläuft die Umsetzung dagegen beim Erhitzen einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Brom-aldehyds mit Silberacetat im Wasserbade. Die Versuche wurden im zugeschmolzenen Rohr oder unter Umrühren in einem mit Rückflußkühler versehenen Ballon im  $\text{CO}_2$ -Strom durchgeführt. In allen Fällen entstand ein Gemisch von krystallinischem (Schmp.  $74.5^\circ$ ) und öligem Oxy-aldehyd. Der ölige Teil schied beim Stehen weitere Mengen des krystallinischen Oxy-aldehyds aus. Die Zugabe kleiner Mengen Äther begünstigt die Krystallisation. Das Erhitzen des öligen Oxy-aldehyds mit Bariumcarbonat veränderte seine Eigenschaften nicht.

In der Tabelle auf S. 2658 sind die Resultate von 10 Versuchen zusammengestellt.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, werden nur dann bedeutende Ausbeuten an Oxy-aldehyd erhalten, wenn im Lösungsmittel Wasser vorhanden ist; wurde absol. Alkohol angewendet, so enthielt das Reaktionsprodukt sogar nach 28-stdg. Erhitzen (siehe Versuch 4 und 4a) noch Halogen.

Nach dem Erhitzen des Brom-aldehyds mit einem Überschuß an Silberacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung wird die Masse mit Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt mit Äther mehrmals ausgezogen, die ätherische Lösung, die teilweise auch Alkohol und Essigsäure enthält, mit Natriumsulfat annähernd getrocknet und ein Teil des Äthers bis zum Erscheinen einer schwachen Trübung abdestilliert. Nach dem Abkühlen trennte sich das Gemisch in zwei Schichten: eine kleinere, untere, die ölig war, und eine größere, obere, die schwach getrübt erschien. Aus der oberen Schicht, die von der öligen abgetrennt worden war, krystallisierten feine Nadeln heraus. Nach mehrmaligem Umlösen aus kaltem Alkohol erhielt man diese Substanz in reinem Zustande. Die untere ölige Schicht krystallisierte beim Stehen nur teilweise. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der öligen Masse abfiltriert und mit kaltem 80-proz. Alkohol gewaschen. Aus heißem Alkohol schied sich ein Teil der Krystalle wieder als ölige Masse aus. Am bequemsten ist es, den krystallinischen Oxy-aldehyd von dem öligen durch Krystallisation aus Äther zu befreien. Nach dem Umkrystallisieren erhält man die Substanz dann in Form langer, seidiger Nadeln vom Schmp.  $74.5^\circ$ .

0.0919 g Sbst.: 0.2520 g  $\text{CO}_2$ , 0.0898 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1620 g Sbst.: 0.4462 g  $\text{CO}_2$ , 0.1575 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (Acetat). Ber. C 72.18, H 9.77.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (Oxy-aldehyd). Ber. C 75.00, H 10.71.

Gef. „ 74.78, 75.12, „ 10.86, 10.80.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 50$ ): 0.1112 g Sbst. in 11.88 g Benzol:  $\Delta$  0.215 $^\circ$ . — 0.1684 g Sbst. in 13.40 g Benzol:  $\Delta$  0.28 $^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (Acetat). Ber. Mol.-Gew. 266.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (Oxy-aldehyd). Ber. Mol.-Gew. 224. Gef. Mol.-Gew. 218, 224.

Der Di-cyclohexyl-oxy-acetaldehyd (Di-cyclohexyl-glykolaldehyd) lieferte ein Oxim und ein Semicarbazon, die vollständig identisch waren mit den entsprechenden Verbindungen, die, wie weiter oben beschrieben, aus dem Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd dargestellt worden waren (Mischprobe).

Das Oxim bildet sich bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf den Oxy-aldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung, wobei es empfehlenswert ist, das Gemisch 2 Stdn. im siedenden Wasserbade zu erhitzen. Nach dem Umkrystallisieren aus kaltem Alkohol schmolz es bei  $143^\circ$  unt. Zers.

0.1010 g Sbst.: 5.1 ccm N ( $18^\circ$ , 768 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 5.86. Gef. N 5.92.

Das ölige Produkt bildet ein gleichartiges Oxim.

Das Semicarbazon entsteht aus dem krystallinischen, wie auch aus dem öligen Oxy-aldehyd beim Erhitzen (oder noch besser in der Kälte) einer wäßrig-alkoholischen Lösung dieses Aldehyds mit einem Überschuß an salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat. Die Reinigung ist ziemlich schwierig, weil das Produkt in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, auch in Benzol, schwer löslich ist, beim Erwärmen sich aber als ölige Masse ausscheidet. Das Semicarbazon ist ein Pulver, das bei 215—218° unt. Zers. schmilzt, nachdem es sich schon bei 190° gelb gefärbt hat.

0.1086 g Subst.: 14.2 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{13}H_{27}O_2N_3$ . Ber. N 14.95. Gef. N 15.19.

#### Oxydation des Di-cyclohexyl-glykolaldehyds.

Die Struktur des erhaltenen Oxy-aldehyds wurde durch Oxydation mit Silberoxyd und Kaliumpermanganat festgestellt.

I. Versuch: 2 g Di-cyclohexyl-glykolaldehyd (Schmp. 74.5°) wurden in 80-proz. Alkohol mit einem Überschuß an frisch bereitetem Silberoxyd im Rohr 6 Stdn. bis auf 100° erhitzt. Die neutralen Produkte stellten reines Di-cyclohexyl-keton dar. Beim Zerlegen der Silbersalze, die sich an der Luft leicht dunkel färbten, wurde Ameisensäure konstatiert (Sublimat-Probe). Das neutrale Reaktionsprodukt siedete unter einem Druck von 24 mm bei 160° und besaß einen scharfen, unangenehmen Geruch. Ausbeute 1.2 g = 70% der Theorie.

0.1002 g Subst.: 0.2952 g CO<sub>2</sub>, 0.1027 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{22}O$ . Ber. C 80.41, H 11.34. Gef. C 80.35, H 11.50.

Die so erhaltene Substanz liefert unter den gewöhnlichen Bedingungen leicht ein Oxim vom Schmp. 154—155° (nach Umkrystallisieren aus heißem 60-proz. Alkohol) und ein Semicarbazon vom Schmp. 195° unt. Zers. (nach Umkrystallisieren aus siedendem 75-proz. Alkohol).

Analyse des Oxims (Schmp. 154—155°): 0.1039 g Subst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.1047 g H<sub>2</sub>O. — 0.2132 g Subst.: 12.3 ccm N (10°, 764 mm).

$C_{13}H_{23}ON$ . Ber. C 74.64, H 11.00, N 6.70. Gef. C 74.49, H 11.20, N 6.91.

Analyse des Semicarbazons (Schmp. 195°): 0.1346 g Subst.: 0.3289 g CO<sub>2</sub>, 0.1210 g H<sub>2</sub>O. — 0.1203 g Subst.: 17.0 ccm N (10°, 764 mm).

$C_{14}H_{25}ON_3$ . Ber. C 66.93, H 9.96, N 16.73. Gef. C 66.62, H 9.99, N 16.84.

II. Versuch: Als Lösungsmittel wurde wasser-haltiges Pyridin<sup>15)</sup> verwendet, weil die zu oxydierende Substanz in Wasser unlöslich ist. Zu 1.5 g in 20 g Pyridin gelöster kryst. Substanz wurde eine Lösung von 0.8 g Kaliumpermanganat in 8 ccm Wasser hinzugegeben. Schon beim Vermischen der beiden Lösungen beobachtete man Erwärmung und Ausscheidung von Mangandioxyd. Nach 2-tägigem Stehen wurde das Pyridin im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Das neutrale Produkt, das nur in sehr geringer Menge vorhanden war, lieferte 0.3 g eines Semicarbazons, das den Schmp. 195° (unt. Zers.) aufwies und dem Di-cyclohexyl-keton-Semicarbazon entsprach. Die Kaliumsalze wurden dann mit verd. Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedenen festen Flocken mit Äther ausgezogen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdunsten des Äthers wurden 1.3 g einer ziemlich reinen Säure erhalten, die sich als Di-cyclohexyl-glykolsäure erwies.

<sup>15)</sup> S. Danilow, l. c.

Als unter denselben Bedingungen 1.5 g des öligen Oxy-aldehyds mit Kaliumpermanganat oxydiert wurden, ergaben sich 1.1 g reiner Di-cyclohexyl-glykolsäure.

#### Di-cyclohexyl-glykolsäure.

Die Säure, die sich mit guter Ausbeute (80% d. Th.) bei der beschriebenen Oxydation des Di-cyclohexyl-glykolaldehyds mit Permanganat bildet, zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol den Schmp. 162—163°.

0.0948 g Sbst.: 0.2437 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O. — 0.1101 g Sbst.: 0.2822 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.00, H 10.00. Gef. C 70.11, 69.91, H 10.25, 10.09.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.1872 g Sbst. in 12.11 g Benzol: Δ 0.30°. — 0.2380 g Sbst. in 15.98 g Benzol: Δ 0.295°.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>. Ber. Mol.-Gew. 240. Gef. Mol.-Gew. 258, 252.

Zum Unterschied von der Diphenyl-glykolsäure liefert die Di-cyclohexyl-glykolsäure mit konz. Schwefelsäure nur eine gelbe Färbung.

Um die Struktur der erhaltenen Säure noch besser sicherzustellen, wurde die Oxy-säure mit Jodwasserstoff in Essigsäure-Lösung nach der Methode von Tschitschibabin<sup>16)</sup> reduziert: Aus 0.8 g Di-cyclohexyl-glykolsäure vom Schmp. 162—163° wurden hierbei 0.6 g Di-cyclohexyl-essigsäure erhalten, die bei 134.5° schmolz und mit anderen Präparaten der gleichen Säure keine Schmp.-Depression ergab.

#### Isomerisation des Di-cyclohexyl-glykolaldehyds.

Eine unmittelbare Umwandlung des Di-cyclohexyl-glykolaldehyds in Dodekahydro-benzoin ließ sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart kleiner Mengen Schwefelsäure durchführen. Das erhaltene Oxyketon ist ein wenig durch Diketon verunreinigt, besonders nach mehrmaliger Destillation.

Als Beispiel sei der folgende Versuch etwas eingehender beschrieben: 1.7 g kryst. Di-cyclohexyl-glykolaldehyd (Schmp. 74.5°), 13 ccm 96-proz. Alkohol und 0.2 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) wurden im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. auf 135° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs war kein erhöhter Druck und auch kein Schwefeldioxyd zu beobachten. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde dann mit Bariumcarbonat neutralisiert, um die Schwefelsäure zu entfernen, der Niederschlag von Bariumsulfat und Bariumcarbonat abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Der Alkohol und der Äther wurden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine ölige, gelbe Flüssigkeit, die nicht krystallisierte. Die so erhaltene Substanz wurde in zwei Teile geteilt, die mit Semicarbazid- bzw. Hydroxylamin-Lösungen behandelt wurden.

Die Semicarbazone der Isomerisationsprodukte entstehen leicht bei gewöhnlicher Temperatur schon innerhalb einiger Stunden. Aus 96-proz. Alkohol krystallisierte ein Semicarbazon in feinen Nadeln vom Schmp. 174—178°. Weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte jedoch, daß dieses Semicarbazon nicht einheitlich war und sich in zwei ungleiche Teile (3:1)

<sup>16)</sup> B. 44, 442 [1911].

trennen ließ: der größere Teil entspricht einem  $\alpha$ -Semicarbazon vom Schmp. 175—176°, das sich beim Umkrystallisieren zuerst ausscheidet; der kleinere Teil, der aus der Mutterlauge krystallisiert, ist ein  $\beta$ -Semicarbazon vom Schmp. 187—188° (unt. Zers.). Die beiden Semicarbazone gaben mit Di-cyclohexyl-glykolaldehyd- (Schmp. 218°) und mit Di-cyclohexyl-keton-Semicarbazon (Schmp. 195°) eine Depression des Schmp. Den Analysen nach entsprechen beide Semicarbazone einer Substanz von der Formel  $C_{14}H_{24}O_2$ , die, wie aus dem folgenden zu ersehen ist, das Dodekahydro-benzoin darstellt.

Analyse des  $\alpha$ -Semicarbazons (Schmp. 175—176°): 0.1036 g Sbst.: 0.2423 g  $CO_2$ , 0.0914 g  $H_2O$ . — 0.0997 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 780 mm). — 0.1049 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{15}H_{27}O_2N_3$ . Ber. C 64.06, H 9.61, N 14.95. Gef. C 63.79, H 9.80, N 15.09, 15.22.

Analyse des  $\beta$ -Semicarbazons (Schmp. 188°): 0.1245 g Sbst.: 0.2917 g  $CO_2$ , 0.1087 g  $H_2O$ . — 0.1111 g Sbst.: 0.2598 g  $CO_2$ , 0.0980 g  $H_2O$ . — 0.1364 g Sbst.: 17.7 ccm N (14°, 762 mm). — 0.1249 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 776 mm).

$C_{15}H_{27}O_2N_3$ . Ber. C 64.06, H 9.61, N 14.95.

Gef. „ 63.90, 63.77, „ 9.70, 9.80, „ 15.23, 15.23.

Das Oxim der Isomerisationsprodukte bildet sich leicht in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda. Beim Umkrystallisieren aus warmem 96-proz. Alkohol scheidet es sich in kleinen Nadeln ab, die zu Sternchen zusammengewachsen sind und bei 117—118° schmelzen.

0.1502 g Sbst.: 0.3855 g  $CO_2$ , 0.1433 g  $H_2O$ . — 0.1636 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 780 mm). — 0.1502 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 780 mm).

$C_{14}H_{25}O_2N$ . Ber. C 70.30, H 10.46, N 5.86. Gef. C 70.00, H 10.74, N 6.08, 6.14.

Es ist anzunehmen, daß dieses Oxim dem Dodekahydro-benzoin entspricht.

Es sind dann noch mehrere Versuche zwecks Isomerisation des Di-cyclohexyl-glykolaldehyds zum Dodekahydro-benzoin durchgeführt worden; sechs von diesen, die unter analogen Bedingungen angestellt wurden, lieferten aus 12 g krystall. Oxy-aldehyd 11.8 g eines Rohproduktes, welches bei der Destillation unter 10 mm Druck bei 164—165° siedete. Die ersten Tropfen hatten eine gelbgrüne Färbung und gingen unter 10 mm Druck bei 163° über; die Hauptfraktion war farblos; als Rest hinterblieben 0.8 g eines dicken Öles, das nicht destillierbar war. Die Hauptfraktion (Sdp.<sub>10</sub> 164—165°) wurde noch einmal unter 3 mm Druck in einer  $CO_2$ -Atmosphäre destilliert; sie siedete bei 140—141.5°. Die Resultate der Destillation, die der ersten analog verlief, wiesen darauf hin, daß die Substanz ziemlich rein war, sich bei der Destillation aber teilweise in Diketon und undestillierbare Produkte verwandelte.

So lieferte z. B. die zweite Destillation folgende Resultate: 1. Sdp.<sub>3</sub> bis 140°: einige gelbgrüne Tropfen; 2. Sdp.<sub>3</sub> 140—141.5°: 10.4 g; 3. Rest: 0.6 g.

Die Substanz mit dem Sdp.<sub>3</sub> 140—141.5° reagierte nicht mit fuchsin-schwefliger Säure und ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, reduzierte jedoch Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

0.2721 g Sbst.: 0.7493 g  $CO_2$ , 0.2668 g  $H_2O$ . — 0.2274 g Sbst.: 0.6252 g  $CO_2$ , 0.2198 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{24}O_2$ . Ber. C 75.00, H 10.71. Gef. C 75.10, 74.98, H 10.89, 10.74.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 50$ ): 0.3541 g Sbst. in 11.30 g Benzol:  $\Delta 0.73^\circ$ . — 0.4008 g Sbst. in 12.01 g Benzol:  $\Delta 0.77^\circ$ .

$C_{14}H_{24}O_2$ . Ber. Mol.-Gew. 224. Gef. Mol.-Gew. 214.5, 217.

Spezif. Gew.: Sbst.  $0^\circ = 3.6170$ ; Sbst.  $20^\circ = 3.5837$ .  $H_2O$   $0^\circ = 3.5465$ ;  $H_2O$   $20^\circ = 3.5377$ .  $d_4^{20} = 1.0198$ ;  $d_{20}^{20} = 1.0130$ ;  $d_4^{20} = 1.0100$ .  $n_D = 1.49170$ ; Mol.-Refrakt. ber. 64.05 (Brühl), 63.99 (Eisenlohr); gef. 64.29.

Die Verbindung vom Sdp.<sub>3</sub> 140—141.5<sup>0</sup> bildet ein Oxim vom Schmp. 117—118<sup>0</sup> und zwei Semicarbazone,  $\alpha$ : Schmp. 175—176<sup>0</sup> und  $\beta$ : Schmp. 188<sup>0</sup> unt. Zers.

Um festzustellen, ob beide Semicarbazone derselben Substanz entsprechen, wurden sie mit Oxalsäure zerlegt, indem man je 3.5 g Semicarbazon mit 10 g krystall. Oxalsäure und 12 ccm Wasser im  $CO_2$ -Strome 3 Stdn. bis auf 105—110<sup>0</sup> erhitzte. Bei jedem der beiden Versuche erhielt man 3 g Flüssigkeit, die unter 10 mm Druck bei 163—165<sup>0</sup> siedete; die ersten Tropfen des Destillats waren gelbgrün gefärbt, auch in diesem Falle hinterblieb bei der Destillation ein kleiner Rückstand. Beide Hauptfraktionen bildeten gleichartige Oxime vom Schmp. 117—118<sup>0</sup>.

Der ölige Oxy-aldehyd wurde unter denselben Bedingungen wie das krystall. Produkt in das Oxy-keton verwandelt. Auch in diesem Falle wurde Dodekahydro-benzoin erhalten, das aber etwas verunreinigt war. 10.4 g öliges Oxy-aldehyd lieferten 10 g einer Substanz vom Sdp.<sub>3</sub> 141—142<sup>0</sup>, welche die gleichen Semicarbazone und Oxime ergab, wie die Isomerisationsprodukte des krystallisierten Oxy-aldehyds.

Es war zunächst anzunehmen, daß der Oxy-aldehyd beim Erhitzen unter den angegebenen Bedingungen infolge von Wasser-Abspaltung einen ungesättigten Aldehyd (Cyclohexyl-cyclohexenyl-acetaldehyd) liefern würde; diese Voraussetzung traf jedoch nicht zu, da die Isomerisationsprodukte bei der Oxydation keine entsprechende organische Säure lieferten, sondern unverändert blieben; dies weist gleichzeitig darauf hin, daß in den Isomerisationsprodukten kein unveränderter Oxy-aldehyd mehr vorhanden war.

Das Isomerisationsprodukt vom Sdp.<sub>3</sub> 141—141.5<sup>0</sup> wurde in 85-proz. Alkohol gelöst und mit einem Überschuß an Silberoxyd 3 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Saure Oxydationsprodukte waren nicht vorhanden. Die neutralen Produkte lieferten ein  $\alpha$ -Semicarbazon vom Schmp. 175—176<sup>0</sup>, dem ein  $\beta$ -Semicarbazon vom Schmp. 188<sup>0</sup> unt. Zers. beigemischt war. Unter denselben Bedingungen wurde dann auch die Oxydation des Isomerisationsproduktes aus dem öligen Oxy-aldehyd durchgeführt; die erhaltenen Resultate waren mit denen des ersten Versuchs identisch.

Alle diese Versuche bestätigen, daß das Isomerisationsprodukt des Di-cyclohexyl-glykolaldehyds das Dodekahydro-benzoin ist.

Bildung von Di-cyclohexyl-1.2-äthandion-(1.2) aus den Isomerisationsprodukten des Di-cyclohexyl-glykolaldehyds.

Um dieses Diketon in reinem Zustande zu gewinnen, wurde das durch Isomerisation erhaltene Dodekahydro-benzoin mit Kupfersulfat in alkalischer Lauge und mit Fehlingscher Lösung oxydiert; im letzteren Fall ergab sich ein besseres Resultat.

I. Versuch: Ein Gemisch von 1.5 g Dodekahydro-benzoin und 20 ccm 96-proz. Alkohol wurde mit 3.4 g krystall. Kupfersulfat und 2 g Kaliumhydroxyd in 22 ccm Wasser 13 Stdn. unter Umrühren im siedenden

Wasserbade erhitzt. Als neutrales Reaktionsprodukt wurde hierbei eine Flüssigkeit erhalten, die unter 10 mm Druck bei 155–166° siedete und eine gelbgrüne Färbung aufwies. Die erhaltenen Semicarbazone entsprachen in der Hauptsache denen des unveränderten Oxy-ketons. Saure Reaktionsprodukte waren nur in sehr geringer Menge vorhanden. Nach ihrem Schmp. 30–31° und der Mischprobe entsprach die erhaltene Säure der Cyclohexan-carbonsäure. Unter diesen Bedingungen verläuft die Oxydation also nur teilweise bis zur Cyclohexan-carbonsäure und zum Di-cyclohexyl-1.2-äthandion-(1.2) (Dodekahydro-benzil).

II. Versuch: 3.5 g Oxy-keton wurden im siedenden Wasserbade unter lebhaftem Umrühren 35 Stdn. mit einem Überschuß an Fehlingscher Lösung (Jod-Titer 0.01668) erhitzt. Hierbei bildete sich ein starker Niederschlag von Kupferoxydul. Die Titration zeigte, daß die bei der Oxydation verbrauchte Menge Sauerstoff (0.248 g) der Theorie (0.25 g) entsprach, sich also die gesamte Menge des Oxy-ketons zum Diketon oxydiert hatte. Erhalten wurden 3.3 g Diketon vom Sdp.<sub>16</sub> 168–169°; letzteres besitzt einen scharfen Geruch und ist im flüssigen Zustande, sowie auch als Dampf gelbgrün gefärbt.

0.1555 g Sbst.: 0.4309 g CO<sub>2</sub>, 0.1470 g H<sub>2</sub>O. — 0.1403 g Sbst.: 0.3889 g CO<sub>2</sub>, 0.1303 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.68, H 9.91. Gef. C 75.58, 75.60, H 10.50, 10.32.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.2954 g Sbst. in 12.09 g Benzol: Δ 0.57°.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 222. Gef. Mol.-Gew. 214.3.

Spezif. Gew.: Sbst. 0° = 2.0634; Sbst. 20° = 2.0413. H<sub>2</sub>O 0° = 2.0139; H<sub>2</sub>O 20° = 2.0105.  $d_4^{20} = 1.0247$ ;  $d_{20}^{20} = 1.0153$ ;  $d_4^{20} = 1.0134$ .  $n_D = 1.48453$ ; Mol.-Refrakt. ber. 62.71 (Brühl), 62.47 (Eisenlohr), gef. 62.88.

Es gelang nicht, mit Semicarbazid und Hydroxylamin für das so erhaltene Diketon charakteristische Derivate darzustellen. Beim Schütteln einer alkohol. Diketon-Lösung mit einer Semicarbazid-Lösung verschwand die gelbgrüne Färbung zwar sehr rasch, doch bildete sich, selbst bei langem Stehen der Lösung, kein Niederschlag; es trat nur ein sehr unangenehmer Geruch auf, und beim Zersetzen mit Wasser schieden sich ölige Körnchen aus, welche nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Diketon mit einer großen Menge Wasser fiel eine feste Substanz aus, die sich nicht umkrystallisieren ließ, weil sie sich hierbei in ein Öl verwandelte. Auf einer Tonplatte abgepreßt und an der Luft getrocknet, schmolz sie unscharf gegen 231°.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die nur annähernd einem Diketon-Dioxim entsprachen.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.67, H 9.52, N 11.11. Gef. C 65.97, H 10.01, N 10.01, 10.64.

Synthetische Darstellung von Dodekahydro-benzoin und Di-cyclohexyl-1.2-äthandion-(1.2).

Zur Sicherstellung der angenommenen Struktur des durch Isomerisation erhaltenen Dodekahydro-benzoins wurde dieses Oxy-keton, wie auch das Di-cyclohexyl-1.2-äthandion (Dodekahydro-benzil) nach der Methode von Bouveault durch Einwirkung von Natrium auf Cyclohexan-carbonsäure-ester synthetisiert<sup>17)</sup>.

<sup>17)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 35, 629 [1906].

Die Cyclohexan-carbonsäure wurde mit einer Ausbeute von 62% d. Th. durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Cyclohexyl-magnesiumbromid dargestellt. Der Ester (Sdp.<sub>13</sub> 81—81,5°) ließ sich durch 5—6-stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbade von 1 Mol. Cyclohexan-carbonsäure mit 3 Mol. absol. Alkohol und 3-proz. Schwefelsäure (auf die gesamte Lösung berechnet) erhalten. Die Ausbeute übertraf 90% der Theorie.

Zur Synthese des Dodekahydro-benzoins wurde der Cyclohexan-carbonsäure-ester (1 Mol.) mit Natrium (2 Atome), welches in Form von dünnem Draht zur Anwendung gelangte, 48 Stdn. stehen gelassen. Als Lösungsmittel diente trockner Äther; das Reaktionsgefäß wurde sorgfältig vor Kohlendioxyd und Feuchtigkeit geschützt. Die Reaktion begann sofort; es erwies sich als zweckmäßig, die Masse abzukühlen, weil bei höherer Temperatur die Ausbeute an Diketon zunimmt. Während der Reaktion bedeckte sich die Oberfläche des Natriums mit einem grauen Pulver, welches beim Schütteln einen reichlichen Niederschlag lieferte, und die Flüssigkeit färbte sich schwach gelbgrün. Nach Verlauf von 48—50 Stdn. war die Reaktion beendet. Ein kleiner Rest von Natrium wurde mit Hilfe von Alkohol unschädlich gemacht und dann die ganze Masse in Wasser gegossen. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die erhaltene Substanz ging innerhalb von 10° über; sie lieferte bei jeder Destillation einen öligen Rückstand und eine gelbgrüne, niedriger siedende Fraktion.

Die allgemeine Ausbeute an Reaktionsprodukten übertrifft nach der ersten Destillation 80% d. Th. Die erste Fraktion siedete gegen 135—140°, die Hauptfraktion bei 140—142° unter 3 mm Druck. Um in dem erhaltenen Gemisch die Beimischung von Diketon zu bestimmen, wurde ein Teil durch Erhitzen mit Fehlingscher Lösung (Jod-Titer 0.01668) oxydiert. Diese Oxydation ergab 84% Oxy-keton, das übrige bestand aus Diketon.

Das Gemisch von Oxy-keton und Diketon, das, wie beschrieben, nach der Methode von Bouveault erhalten wird, kann leicht entweder durch Reduktion in reines Oxy-keton oder durch Oxydation in Diketon übergeführt werden.

#### Synthetisches Dodekahydro-benzoin.

Zur Reduktion des nach Bouveault erhaltenen Gemisches kann man Zink und Schwefelsäure oder, noch besser, Essigsäure verwenden.

I. Versuch: Zu 6 g nach Bouveault synthetisierter Substanz und 25 ccm 96-proz. Alkohol wurden geraspeltetes Zink und 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure unter Umrühren hinzugegeben. Die gelbgrüne Färbung des Gemisches verschwand hierbei sehr bald, und nach 30 Min. war die Reaktion beendet. Das erhaltene Produkt wurde mit Äther ausgezogen und unter vermindertem Druck destilliert. So wurden 5.7 g Substanz vom Sdp.<sub>10</sub> 164° erhalten. Ausbeute bis 95% d. Th.

II. Versuch: Unter analogen Bedingungen wurde auch die Reduktion mit Zink und Essigsäure durchgeführt. Die Reaktion verläuft langsamer, jedoch gleichmäßiger, weil das Oxy-keton in wäßriger Essigsäure (60—70-proz.) ziemlich leicht löslich ist. Um die Reduktion zu beschleunigen, ist es zweckmäßig, die Lösung unter Umrühren bis auf 35° zu erhitzen. Aus

19.8 g Gemisch von Oxy-keton und Diketon wurden 18 g reines Dodekahydro-benzoin vom Sdp.<sub>3</sub> 141° erhalten. Ausbeute 91% d. Th.

0.1400 g Sbst.: 0.3849 g CO<sub>2</sub>, 0.1372 g H<sub>2</sub>O. — 0.1712 g Sbst.: 0.4704 g CO<sub>2</sub>, 0.1658 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 10.71. Gef. C 74.98, 74.89, H 10.89, 10.76.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.4102 g Sbst. in 15.02 g Benzol: Δ 0.60°. — 0.3360 g Sbst. in 14.11 g Benzol: Δ 0.55°.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 224. Gef. Mol.-Gew. 223, 217.

Spezif. Gew.: Sbst. 0° = 2.0552; Sbst. 20° = 2.0371. H<sub>2</sub>O 0° = 2.0139; H<sub>2</sub>O 20° = 2.0105.  $d_0^{20} = 1.0205$ ;  $d_{20}^{20} = 1.0132$ ;  $d_4^{20} = 1.0101$ .

$n_D = 1.49156$ ; Mol.-Refrakt. ber. 64.05 (Brühl), 63.99 (Eisenlohr), gef. 64.29.

Ein Vergleich der physikalischen Konstanten der beiden Dodekahydrobenzoine, die durch Isomerisation bzw. durch Synthese dargestellt waren, zeigt ihre völlige Identität:

	Sdp. <sub>3</sub>	$d_0^0$	$d_{20}^{20}$	$d_4^{20}$	$n_D$
Dodekahydro-benzoin (durch Isomerisation) . . . . .	141—141.5°	1.0198	1.0130	1.0100	1.49170
Dodekahydro-benzoin (durch Synthese) . . . . .	141°	1.0205	1.0132	1.0101	1.49156

Das durch Synthese gewonnene Dodekahydro-benzoin lieferte ebenfalls zwei Semicarbazone (α-Semicarbazon: Schmp. 175—176° und β-Semicarbazon: Schmp. 188° unt. Zers.), nur mit dem Unterschied, daß in diesem Falle das β-Semicarbazon dominiert, während bei der Isomerisation das α-Semicarbazon vorherrscht.

#### Phenyl-1-di-cyclohexyl-1.2-äthandiol-(1.2).

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung dienten 3 g Magnesium, 17 g frisch destilliertes Brom-benzol und 10 g Dodekahydro-benzoin, das in Äther gelöst und unter Eiskühlung zu der Grignard-Lösung zugegeben wurde. Bei dem üblichen Aufarbeiten des Produktes wurden 8.8 g einer krystallinischen Substanz und 1.1 g Dodekahydro-benzil vom Sdp.<sub>10</sub> 159—163° erhalten. Die feste Substanz wird aus einem Gemisch von Äther und Petroläther, dann aus Benzol umkrystallisiert; sie schmilzt bei 163—163.5°. Ausbeute 7.9 g oder 57% der Theorie.

0.1382 g Sbst.: 0.4030 g CO<sub>2</sub>, 0.1256 g H<sub>2</sub>O. — 0.1201 g Sbst.: 0.3497 g CO<sub>2</sub>, 0.1081 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.47, H 9.93. Gef. C 79.53, 79.41, H 10.10, 10.00.

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 26.1): 0.3102 g Sbst. in 22.20 g Benzol: Δ 0.125°.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 302. Gef. Mol.-Gew. 291.

Hiernach handelt es sich um das Phenyl-1-di-cyclohexyl-1.2-äthandiol-(1.2), was auch durch die Oxydation bestätigt wurde: 2.5 g Glykol wurden mit 1.5 g (Theorie 1.1 g) Chromtrioxyd und 75 ccm 80-proz. Essigsäure anfangs bei Zimmer-Temperatur, später bei 70° unter Umrühren behandelt. So wurden 1.3 g einer neutralen Substanz erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 53.5° schmolz, ein Semicarbazon vom Schmp. 167.5—168° lieferte und demnach das Phenyl-cyclohexyl-keton<sup>18)</sup> darstellt.

Analyse des Ketons (Schmp. 53.5°): 0.1103 g Sbst.: 0.3349 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1002 g Sbst.: 0.3046 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 82.98, H 8.51. Gef. C 82.81, 82.90, H 8.60, 8.61.

<sup>18)</sup> Beilstein, VII 378.

Analyse des Semicarbazons (Schmp. 167,5—168°): 0.1303 g Sbst.: 18.9 ccm N (12°, 762 mm). — 0.1207 g Sbst.: 17.7 ccm N (13°, 762 mm).

$C_{14}H_{19}ON_3$ . Ber. N 17.14. Gef. N 17.19, 17.28.

Außer der neutralen Substanz wurden noch 0.8 g Cyclohexan-carbonsäure vom Sdp.<sub>15</sub> 124° und Schmp. 31° erhalten.

### Synthetisches Di-cyclohexyl-1.2-äthandion-(1.2).

Dieses Diketon ist leicht im reinen Zustand durch Oxydation des nach der Methode von Bouveault erhaltenem Gemisches oder aus Dodekahydro-benzoin zu erhalten.

I. Versuch: 8 g Gemisch von Oxy- und Diketon wurden unter Umrühren 50 Stdn. im siedenden Wasserbade mit einem Überschuß an Fehling'scher Lösung erhitzt. Nach 3-maliger Destillation wurden 7.5 g Di-cyclohexyl-1.2-äthandiol-(1.2) (Dodekahydro-benzil) vom Sdp.<sub>14</sub> 165—167° mit einer Ausbeute von 95% der Theorie erhalten.

0.1041 g Sbst.: 0.2881 g CO<sub>2</sub>, 0.0937 g H<sub>2</sub>O. — 0.1231 g Sbst.: 0.3414 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{22}O_2$ . Ber. C 75.68, H 9.91. Gef. C 75.49, 75.64, H 10.00, 10.00.

Spezif. Gew.: Sbst. 0° = 2.0630; Sbst. 20° = 2.0406. H<sub>2</sub>O 0° = 2.0139; H<sub>2</sub>O 20° = 2.0105.  $d_0^{20} = 1.0244$ ;  $d_{20}^{20} = 1.0150$ ;  $d_4^{20} = 1.0132$ .

II. Versuch: Weit schneller verläuft die Oxydation des Oxy-ketons zum Diketon mit konz. Salpetersäure unter den Bedingungen der Darstellung von Benzil aus Benzoin. Als Dodekahydro-benzoin (Sdp.<sub>3</sub> 141°) und konz. Salpetersäure (spezif. Gew. 1.40) 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. im Wasserbade erhitzt wurden, entstand das Dodekahydro-benzil (Sdp.<sub>24</sub> 173—174°) mit theoretischer Ausbeute.

Spezif. Gew.: Sbst. 0° = 2.0576; Sbst. 20° = 2.0398. H<sub>2</sub>O 0° = 2.0139; H<sub>2</sub>O 20° = 2.0105.  $d_0^{20} = 1.0247$ ;  $d_{20}^{20} = 1.0141$ ;  $d_4^{20} = 1.0122$ .

Ein Vergleich der physikalischen Konstanten aller drei erhaltenen Präparate von Diketon lehrte, daß in allen drei Fällen dieselbe Substanz entstanden war:

	Sdp.	$d_0^{20}$	$d_{20}^{20}$	$d_4^{20}$	$n_D$
Diketon synthet. (Oxydat. dch. Fehling'sche Lsg.) . . . . .	Sdp. <sub>14</sub> 165—167°	1.0244	1.0150	1.0132	—
Diketon synthet. (Oxydat. dch. HNO <sub>3</sub> ) . . . . .	Sdp. <sub>24</sub> 173—174°	1.0247	1.0141	1.0124	—
Diketon aus isomerisiert. Oxyketon (Oxydat. dch. Fehling'sche Lsg.) . . . . .	Sdp. <sub>16</sub> 168—169°	1.0247	1.0153	1.0134	1.48453

Es ist nicht gelungen, die Hydroxylamin- und Semicarbazid-Derivate des Di-cyclohexyl-1.2-äthandions in reinem Zustande darzustellen. Beim Schütteln einer alkohol. Diketon-Lösung mit Semicarbazid-Lösung verschwand die gelbgrüne Färbung, und es trat ein sehr unangenehmer Geruch auf; es bildete sich jedoch kein Niederschlag. Beim Zersetzen der Lösung mit Wasser entstanden feine Körnchen, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren und sich durch Umlösen aus warmem Alkohol und Verdünnen dieser Lösung mit einem Überschuß von kaltem Wasser teilweise reinigen ließen. Die erhaltene Substanz schmolz unscharf

und zersetzte sich unter Aufschäumen bei 116° (gelbe Färbung bei 88°, Erweichen bei 112°).

0.1075 g Sbst.: 22.6 ccm N (13°, 758 mm). — 0.0901 g Sbst.: 18.8 ccm N (13°, 758 mm).

$C_{16}H_{28}O_2N_6$ . Ber. N 25.00. Gef. N 24.66, 24.48.

Die Resultate dieser Analysen entsprechen, wenn auch nicht vollständig genau, einem Disemicarbazid des Dodekahydro-benzils.

Analog wurden aus dem Di-cyclohexyl-1.2-äthandion ein nicht charakteristisches Dioxim (Schmp. gegen 231°) und ein Disemicarbazon mit einem unscharfen Schmp. von 112—116° erhalten.

#### Reduktion des Di-cyclohexyl-1.2-äthandions-(1.2).

Das Diketon läßt sich mit Hilfe von Zink und Essigsäure leicht zum entsprechenden Oxy-keton reduzieren. 3 g Di-cyclohexyl-1.2-äthandion (Sdp.<sub>16</sub> 168—169°) werden in 50 ccm 60-proz. Essigsäure gelöst und mit einem Überschuß an Zinkspänen 2 Stdn. bei 35° behandelt. So wurden 2.9 g Dodekahydro-benzoin vom Sdp.<sub>12</sub> 168° erhalten, das hauptsächlich ein  $\beta$ -Semicarbazon (Schmp. 188° unt. Zers.) mit Beimischung von  $\alpha$ -Semicarbazon (Schmp. 175—176°) quantitativ lieferte.

#### Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Di-cyclohexyl-1.2-äthandion-(1.2).

Der Versuch, die Isomerisation des Diketons zur Oxy-säure analog der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure durchzuführen, ist nicht gelungen. Unter den angewandten Bedingungen entsteht auch kein Chinon, wie dies bei den aliphatischen Diketonen der Fall ist. 3.2 g Di-cyclohexyl-1.2-äthandion wurden mit 4.2 g Kaliumhydroxyd und 12 ccm 50-proz. Alkohol 2 Stdn. bis zum Sieden erhitzt; hierbei trat teilweise Verharzung ein. Aus den neutralen Produkten wurden das Ausgangs-Diketon und Hexahydro-benzaldehyd, welcher durch sein Semicarbazon vom Schmp. 173° identifiziert wurde, isoliert. Als Rückstand hinterblieb ein dickes Öl, das möglicherweise Kondensationsprodukte des Hexahydro-benzaldehyds darstellte.

Analyse des Semicarbazons vom Schmp. 173°: 0.1115 g Sbst.: 23.9 ccm N (13°, 751 mm).

$C_8H_{15}ON_3$ . Ber. N 24.91. Gef. N 24.85.

Die sauren Produkte bestanden aus 0.3 g Cyclohexan-carbonsäure vom Schmp. 31°.

Die erhaltenen Resultate beweisen, daß beim Erhitzen von Di-cyclohexyl-1.2-äthandion mit Kalilauge eine teilweise Spaltung des Diketons in Hexahydro-benzaldehyd und Cyclohexan-carbonsäure eintritt.