

Rücksicht auf die zunächst immer auftretende milchige Trübung abzulassen. Die ätherische Schicht wird mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum abgedampft und der Rückstand bei 11 mm fraktioniert. Die Hauptmenge geht schlieren-frei bei 60–68° über, im Kolben bleiben beträchtliche Mengen einer braunen Masse zurück. Nach nochmaliger Vakuum-Destillation geht nach einem geringen Vorlauf der reine Sorbinaldehyd bei 64–66° (11 mm) bzw. 173–174° (754 mm, korrr.) in einer Ausbeute von 50–60% des Rohproduktes über.

3.528, 3.504 mg Sbst.: 9.705, 9.650 mg CO₂, 2.62, 2.62 mg H₂O.

C₆H₈O (86.1). Ber. C 74.97, H 8.40. Gef. C 75.02, 75.11, H 8.31, 8.36.

$d_4^{20} = 0.9087$, $n_D^{20} = 1.5372$. — Mol.-Refr. Ber. für C₆H₈O, $\bar{v} = 28.985$, gef. 33.026.

Oxim. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 159.5–160.5° (teilw. Zers., korrr.).

5.245 mg Sbst.: 0.572 N (22°, 742 mm).

C₆H₈ON (111.1). Ber. N 12.60. Gef. N 12.33.

Phenyl-hydrizon: Gelbe Blättchen aus verd. Alkohol. Schmp. 101–102° (korrr.).

4.558 mg Sbst.: 0.621 ccm N (21°, 743 mm). — 4.563 mg Sbst.: 0.625 ccm N (22°, 742 mm).

C₁₂H₁₄N₂ (187.1). Ber. N 15.49. Gef. 15.46, 15.47.

Darstellung von reinem Octatrienal.

Da das Octatrienal sehr unbeständig ist, wurden jeweils nur kleine Mengen aus der Bisulfit-Verbindung dargestellt. Diese wird in Wasser gelöst und der Aldehyd mit 10-proz. Soda-Lösung als Öl gefällt. Durch Kratzen mit einem Glasstab, sowie durch Kühlen wird die Krystallisation des ausgeschiedenen Öles beschleunigt. Die feinen Krystallnadelchen (40–50% d. Th.) werden abgesaugt und bei 1 mm destilliert. Aus Petroläther erhält man gelbliche Nadeln vom Schmp. 55°.

Die folgende Analyse wurde unmittelbar nach der Destillation ausgeführt.

3.966 mg Sbst.: 11.385 mg CO₂, 2.935 mg H₂O.

C₈H₁₀O (122.1). Ber. C 78.63, H 8.26. Gef. C 78.29, H 8.03.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

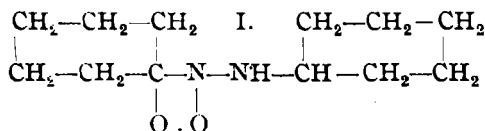
309. R. Stollé und Fr. Hanusch: Über Cyclohexanon-[cyclohexyl-phenyl-thiosemicarbazon]¹⁾.

(Eingegangen am 22. Juni 1931.)

Bei der Darstellung von Dicyclohexyl-1.2-phenyl-4-thiosemicarbazid vom Schmp. 129° aus frisch im Stickstoff-Strom destilliertem *symm.* Dicyclohexyl-hydrazin und Phenylsenföl in ätherischer Lösung und auch ohne Verdünnungsmittel wurde in einigen Fällen ein Produkt

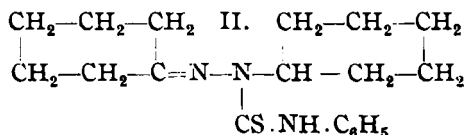
¹⁾ Nachtrag zu R. Stollé u. Fr. Hanusch: Über Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1'-)-1-cyclohexanon-2], B. 63, 2211 [1930].

erhalten, welches, aus Benzol umkrystallisiert, wesentlich höher, nämlich bei 157⁰, schmolz.



Die Empfindlichkeit des *symm.* Dicyclohexyl-hydrazins gegen Luft-Sauerstoff haben H. Harkins und H. L. Lochte²⁾ schon festgestellt, wobei sie das Peroxyd I erhielten. Es lag nun nahe anzunehmen, daß im zweiten Falle statt reinem Dicyclohexyl-hydrazin ein schon durch Oxydation in Peroxyd übergegangenes Präparat zur Umsetzung mit Phenylsenföf unter Abspaltung von Sauerstoff gekommen war. Diese ließ sich beim Zusammengeben eines einige Zeit mit Luft in Berührung gewesenem Dicyclohexyl-hydrazins mit Phenylsenföf ohne Verdünnungsmittel leicht nachweisen.

Auch die Analysen stimmen auf ein solches Cyclohexanon-[cyclohexyl-phenyl-thiosemicarbazon] von der Formel II:



4.150 mg Subst. : 10.570 mg CO₂, 3.120 mg H₂O. — 3.980 mg Subst. : 0.431 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1562 g Subst. : 0.1147 g BaSO₄.

C₁₉H₂₇N₃S (329). Ber. C 69.3, H 8.20, N 12.77, S 9.72. Gef. C 69.46, H 8.41, N 12.69, S 10.08.

Cyclohexanon-[cyclohexyl-phenyl-thiosemicarbazon] (I) ist nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht in Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt auch bei Zusatz von wenig Ammoniak mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag, färbt sich aber beim Erhitzen, wohl unter Bildung von Silbersulfid, dunkel. Alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung erzeugt in der alkohol. Lösung zunächst einen Niederschlag, der bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels in Lösung geht.

Es bestand nun doch der Wunsch, das gleiche Produkt (II) aus frisch in ätherischer Lösung im Stickstoff-Strom aus Cyclohexyl-hydrazin³⁾ und Cyclohexanon hergetelltem Hydrazon und Phenylsenföf herzustellen. Die ausfallenden weißen Krystalle vom Schmp. 157⁰ stimmten in Eigenschaften und Schmelzpunkt, auch dem einer Mischprobe, mit dem aus dem Peroxyd und Phenylsenföf gewonnenen Produkt vollkommen überein.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 450 [1924]; C. **1924**, I 2116.

³⁾ Hrn. Geheimrat Prof. Dr. M. Busch sagen wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von Cyclohexyl-hydrazin-Hydrochlorid besten Dank.