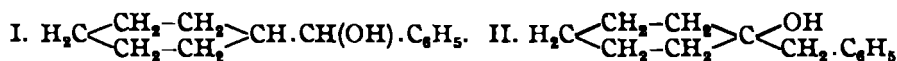


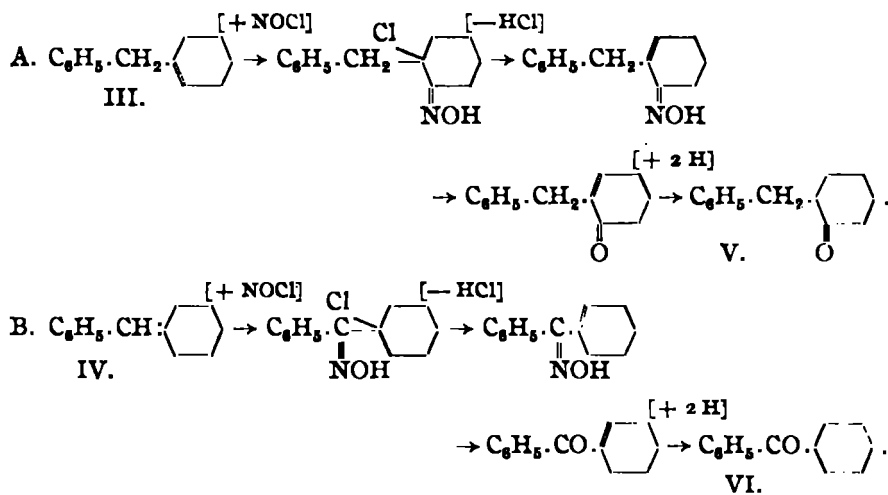
370. D. Kurssanoff: Über die Kohlenwasserstoffe Benzyliden-cyclohexan und 1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1).

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Staatl. Technol. Instituts Moskau.]
(Eingegangen am 23. Juni 1931.)

v. Auwers und Treppmann zeigten¹⁾, daß die beiden Alkohole Phenyl-cyclohexyl-carbinol (I) und α -Benzyl-cyclohexanol-(x) (II)



bei der Wasser-Abspaltung mittels P_2O_5 , KHSO_4 und Oxalsäure einen und denselben ungesättigten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ bilden. Zur Bestimmung der Struktur dieses Kohlenwasserstoffes benutzten jene Autoren einen ziemlich komplizierten Übergang von den Kohlenwasserstoffen $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ zu den Ketonen $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$:



Wie es die beiden Reaktions-Schemata A und B zeigen, mußten dieselben entweder zum Benzyl-cyclohexanon (V) oder zum Phenyl-cyclohexylketon (VI) führen, je nachdem, ob das Ausgangsmaterial α -Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(x) (III) oder Benzyliden-cyclohexan (IV) war.

Als Resultat erhielten v. Auwers und Treppmann ein Keton, das mit Phenyl-cyclohexylketon nicht identisch war. Hauptsächlich daraus schlossen sie, daß der untersuchte Kohlenwasserstoff α -Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(x) war. Man muß also annehmen, daß hier die Dehydratation des Phenyl-cyclohexyl-carbinols von einer Isomerisation begleitet war. Indessen schien uns die Beweisführung nicht ganz einwandfrei, einmal wegen der Zahl der Zwischenprodukte, die bei der von v. Auwers und Treppmann durchgeführten Reaktionsfolge entstanden, und ferner weil jene Forscher ihr Urteil über die Struktur des Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ nur auf die Nicht-Identität des erhaltenen Ketons mit Phenyl-cyclohexylketon gegründet hatten,

¹⁾ B. 48, 1207 [1915].

Auch wir konnten durch Kondensation von Benzylalkohol mit Cyclohexen und Wasser-Abspaltung mit P_2O_5 den von v. Auwers und Treppmann beschriebenen Kohlenwasserstoff synthetisieren. Nach Analogie mit anderen Kondensationen ähnlicher Art hielten auch wir den erhaltenen Kohlenwasserstoff für 1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1). Dafür sprachen auch seine physikalischen Eigenschaften.

Aber seine Struktur war damit nicht bewiesen. Es schien uns deshalb von Interesse, das Benzyliden-cyclohexan (IV) darzustellen und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Zu diesem Zweck bedienten wir uns der Xanthogenat-Methode Tschugajews, die nach einer Privatmitteilung von Hrn. Prof. Nametkin mit Erfolg zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit semicyclischen Doppelbindungen angewandt werden kann. In der Tat erhielten wir nach dieser Methode den ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$, der sich aber als isomer und nicht identisch mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ erwies.

Die folgende Tabelle zeigt, daß sich die physikalischen Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise unterscheiden, wie die von Methylen-cyclohexan und 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-(1).

	Siedepunkt	n_D^{20}	d_4^{20}
Methylen-cyclohexan	102—103°	1.4491	0.802
1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-(1)	110.5—111°	1.4496	0.8105
Benzyliden-cyclohexan	118° (10 mm)	1.5437	0.9579
1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1)	125° (11 mm)	1.5419	0.9638

Die beobachtete Regelmäßigkeit und auch die Molekularrefraktion zeigen, daß der von uns dargestellte Kohlenwasserstoff Benzyliden-cyclohexan ist. Aber mit voller Sicherheit wurde seine Struktur erst durch den oxydativen Abbau festgestellt. Bei diesem erhielten wir Cyclohexanon und Benzoesäure als einzige Oxydationsprodukte. Ersteres kann aber nur aus Benzyliden-cyclohexan, nicht aber aus 1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1), entstanden sein. Dieses Ergebnis, wie auch die Abwesenheit von Adipinsäure unter den Oxydationsprodukten bestätigte die Struktur des untersuchten Kohlenwasserstoffs und zeigte, daß er rein war.

Beschreibung der Versuche.

1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1) (III).

Bei der Kondensation von Benzylalkohol mit Cyclohexen in Gegenwart von P_2O_5 tritt starke Verharzung ein. Wir suchten diese durch Änderung der Temperatur und Konzentration einzuschränken, ohne daß wir aber zu einer wesentlichen Verbesserung der Ausbeute gekommen wären.

Wir ließen zu 80 g Cyclohexen und 50 g P_2O_5 unter Schütteln und Eiskühlung 30 g Benzylalkohol zutropfen und das Reaktionsgemisch darauf über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann lösten wir das Ganze in Wasser, trennten die Ölschicht ab, wuschen wiederholt mit Wasser und trockneten mit Na_2SO_4 . Die fraktionierte Destillation ergab 11.5 g einer Substanz, die unter 25—30 mm bei 130—145° sott. Nach wiederholtem Destillieren wurde daraus eine Substanz mit dem Sdp.₁₅ 127.2—128.4° erhalten. Sie ist ein farbloses Öl mit angenehmem Geruch und erweist sich als ungesättigt.

0.1382 g Sbst.: 0.4584 g CO_2 , 0.1183 g H_2O .

$C_{13}H_{16}$. Ber. C 90.63, H 9.37, Gef. C 90.46, H 9.58.

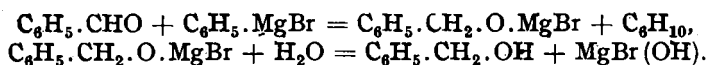
Die folgende Tabelle zeigt, daß die physikalischen Eigenschaften des von uns erhaltenen Kohlenwasserstoffes in gutem Einklang mit denen des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{16}$ stehen, den v. Auwers und Treppmann, Klages und Friedemann, Sabatier und Mailhe durch Dehydratation des Benzyl-cyclohexanols erhalten hatten.

Dehydratationsmittel	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	Mol.-Refrakt. Gef. Ber. ⁸⁾	
1. $ZnCl_2$	148° bei 20 mm	0.965	—	Sabatier u. Mailhe ³⁾	
2. $C_2O_4H_2$	133° bei 14 mm	0.964	1.5407	Klages u. Friedemann ⁴⁾	
3. $KHSO_4$	125° bei 11 mm	0.962	1.5449	v. Auwers u. Treppmann	
4.	127.2—128.4° bei 15 mm	0.9634	1.5400	56.06	55.96 D. Kurssanoff

Der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ wurde von uns dem oxydativen Abbau mittels 1-proz. alkalischer Permanganat-Lösung unterworfen. Als Oxydationsprodukte wurden Benzoesäure und eine kleine Menge einer in $CHCl_3$ löslichen Substanz mit dem Schmp. 105—106° isoliert⁵⁾.

Phenyl-cyclohexyl-carbinol (I).

Zur Synthese des Phenyl-cyclohexyl-carbinols benutzten wir Bromcyclohexan, das wir nach Kohler und Burley⁶⁾ aus $C_6H_{11}OH$ und PBr_3 mit der Ausbeute von 97.9% erhielten, und mit Benzaldehyd nach Grignard in Phenyl-cyclohexyl-carbinol überführten. Die Ausbeute erreichte 34.1%. Die kleine Ausbeute zwang uns zur näheren Untersuchung der Nebenprodukte dieser Reaktion. Es gelang uns, eine flüssige Substanz mit dem Sdp.₁₀ 89—90° und schwach aromatischem Geruch zu isolieren. Diese erwies sich (durch ihren leichten Übergang in Benzylbromid mittels PBr_3) als Benzylalkohol. Die Ausbeute an Benzylalkohol erreichte 20 g für 110 g des verbrauchten Benzaldehyds, das heißt mindestens 18% des Aldehyds hatten anomal reagiert, und zwar gemäß früheren Untersuchungen nach dem Schema:



Wir versuchten nicht, das zweite Produkt dieses anomalen Reaktionsverlaufes, das Cyclohexen, zu isolieren. Aber die Fähigkeit der leichten, von den anderen Reaktionsprodukten abdestillierten Fraktion, Bromwasser zu entfärben, spricht für seine Anwesenheit.

Cyclohexyl-benzyl-xanthogensaures Kalium, (C_6H_{11})($C_6H_5 \cdot CH_2$) $CH \cdot O \cdot CS_2K$,

wurde aus Phenyl-cyclohexyl-carbinol-kalium und CS_2 dargestellt. Jenes erhielten wir durch Einwirkung von 13.4 g Kalium auf 65 g Phenyl-

²⁾ nach Eisenlohr.

³⁾ Sabatier u. Mailhe, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 79 [1905].

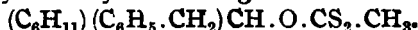
⁴⁾ Friedemann, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1907.

⁵⁾ v. Auwers u. Treppmann erhielten bei gleichartigen Bedingungen auch dieselbe Substanz, welcher sie die Struktur des Benzyl-cyclohexenglykols zuschrieben. Infolge Mangels an Material konnten wir keine eingehendere Untersuchung ausführen.

⁶⁾ C. 1910, II 158.

cyclohexyl-carbinol in der gleichen Menge absol. Toluols. Die Reaktion setzte ohne Erwärmen ein und wurde durch 20-stdg. Erhitzen auf dem Ölbade vollendet. Das Kalium wurde dabei fast vollständig gelöst. Nach dem Erkalten wurden zu dem Reaktionsgemisch 40 g reiner CS_2 zugefügt. Das entstandene gelbe Kaliumsalz der Cyclohexyl-benzyl-xanthogensäure wurde von dem Überschuß an CS_2 und Toluol abgetrennt. Es ist leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Toluol. Die wäßrige Lösung ist nicht beständig. Durch doppelte Umsetzung stellten wir andre Salze her, von denen sich das Bleisalz, ein schwerer, beständiger, in Wasser nicht löslicher, fleischfarbiger Niederschlag, als besonders charakteristisch erwies.

Cyclohexyl-benzyl-xanthogensäure-methylester.



Dieser Ester wurde durch die Einwirkung von 65 g CH_3J auf 103 g rohes cyclohexyl-benzyl-xanthogensäures Kalium in 100 ccm absol. Benzol dargestellt. Die Masse erwärmt sich von selbst und wird zur Vollendung der Reaktion noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Man löst dann das entstandene KJ in Wasser, trennt die Ölschicht ab und trocknet mit Na_2SO_4 . Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieben 69.8 g (= 70.1%) des Esters. Nach wiederholtem Krystallisieren aus Weingeist bildet die Substanz ein gelbes, feines Pulver mit dem Schmp. 54–55°.

Zersetzung des Cyclohexyl-benzyl-xanthogensäure-methylesters.

Wegen der hohen Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ nahmen wir die Zersetzung des Esters — 50 g — im Vakuum vor; die Zersetzung begann unter 20 mm Druck bei 160° und war bei 175° vollendet. Aus dem gelbgefärbten Reaktionsgemisch wurde eine Fraktion abgedampft, deren Siedetemperatur niedriger als 150° bei 20 mm lag. Der Rückstand war ein orange gefärbtes Öl mit widerlichem Geruch, der von schwefelhaltigen Stoffen herrührte. Beim Erkalten erstarrte es zu einer glasartigen Substanz. Beim Destillieren zeigte diese eine allmähliche Steigerung der Siedetemperatur. Wahrscheinlich ist die Substanz ein kompliziertes Gemisch von schwefelhaltigen Stoffen. Näher wurde sie von uns nicht untersucht. Der abdestillierte Teil wurde durch mehrfaches Waschen mit alkohol. Kalilauge und Natriumalkoholat gereinigt. Nach 3-fachem Umdestillieren über Natrium im Vakuum wurde die Substanz völlig entfärbt und nahm einen angenehmen Geruch an. Die Ausbeute war 6 g, das heißt 19.5% der theoretischen. Der erhaltene Kohlenwasserstoff hatte die folgenden physikalischen Eigenschaften:

$$\text{Sdp.}_{10} \text{ 117—118.5}^\circ, d_4^{20} = 0.9579, n_D^{20} \text{ 1.5437.}$$

Molekularrefraktion gef. 56.70, ber. (nach Eisenlohr für einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ mit drei endocyclischen und einer semicyclischen Doppelbildung) 56.46.

$$0.1096 \text{ g Sbst.: } 0.3625 \text{ g CO}_2, 0.0947 \text{ g H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{13}\text{H}_{18}. \text{ Ber. C } 90.63. \text{ H } 9.37. \text{ Gef. C } 90.70, \text{ H } 9.45.$$

Oxydation: 4.3 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 1-proz. alkalischer KMnO_4 -Lösung unter Rühren bei 0° 50 Stdn. oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat eine Öl-

schicht isoliert (2 g), die hauptsächlich aus dem unveränderten Kohlenwasserstoff bestand.

Sdp.₁₀ 115–119°, $n_D^{20} = 1.5370$, $d_4^{20} = 0.9527$. Seine *d*- und *n*-Werte sind etwas niedriger als beim Ausgangs-Kohlenwasserstoff, was durch die Beimischung von Cyclohexanon leicht zu erklären ist. Das von der Ölschicht getrennte Destillat wurde durch weiteres Destillieren auf 1000, 500, 250, 125, 60, 40 und schließlich 20 ccm konzentriert.

Zu 20 ccm der so erhaltenen Lösung wurden 15 g $(NH_4)_2SO_4$ zugegeben. Dabei schied sich eine geringe Menge Öl mit dem Geruch des Cyclohexanons ab. Das Gemisch wurde 3-mal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 0.5 g Öl, welches mit Semicarbazid ein krystallinisches Semicarbazon gab. Nach dem Umkrystallisieren schmolz dieses bei 166.7–167.2°. Die Mischprobe mit dem Semicarbazon aus reinem Cyclohexanon schmolz bei derselben Temperatur. Es muß also eines der Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{16}$ Cyclohexanon sein.

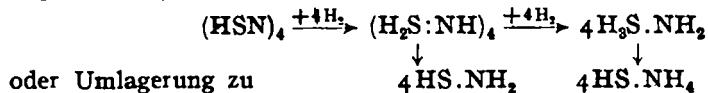
Der mit Wasserdampf nicht überdestillierte Rest wurde nach dem Abfiltrieren von MnO_2 konzentriert und mit Salzsäure angesäuert. Die so erhaltene Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillieren dauerte bis zum Verschwinden der sauren Reaktion des abdestillierenden Teils. Das Destillat wurde mit KOH neutralisiert und bis zu 70 ccm auf dem Wasserbade konzentriert. Beim Ansäuern schied sich ein schneeweißer Niederschlag (1.3 g) von reiner Benzoesäure (Schmp. und Misch-Schmp. 121°) aus. Der nach dem Destillieren mit Wasserdampf zurückgebliebene Teil wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen konzentriert, allein der erwartete Niederschlag von Adipinsäure wurde nicht erhalten.

371. Alwin Meuwsen: Über den Tetrahydrothioharnstoff $(HSN)_4$.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 12. August 1931.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß Schwefelstickstoff durch alkoholische Zinn(II)-chlorid-Lösung zu einer Verbindung $(HSN)_4$ reduziert wird, die man als anorganisches Analogon der Blausäure betrachten kann. Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es, die Darstellung von Derivaten dieses Tetrahydrothioharnstoffes zu versuchen, um so die zunächst mehr formelle Betrachtungsweise als anorganisches Blausäure-Analogon zu vertiefen.

Unterwirft man die Verbindung der weiteren Reduktion, so kann man folgende Körper erwarten:



Wie die Reduktion der Blausäure zum Methylamin führt und auf keine Weise bei der Zwischenstufe des noch unbekanntem Methylenimids aufzuhalten ist, so war auch durch Behandlung der Hydroverbindung $(HSN)_4$

¹⁾ A. Meuwsen, B. 62, 1959 [1929].