

Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Dioxans wird der Rückstand mit 100 ccm Wasser verdünnt, angesäuert und durch Ausäthern von neutralen Bestandteilen (0.5 g) befreit. Die durch Lauge abgeschiedene Base gibt beim Neutralisieren mit Salzsäure ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 215<sup>0</sup> krystallisiert.

$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$ . Ber. N 10.43, Cl 13.20. Gef. N 10.6, Cl 13.3.

Bei der Hydrierung mit Palladium-Kohle und Wasserstoff entsteht unter Aufnahme von 5 Mol. Wasserstoff 1-*p*-Aminophenyl-3-diäthylamino-propan. Die Salze der flüssigen Base krystallisieren schlecht. Zur Charakterisierung eignet sich die *p*-Nitro-benzoylverbindung, die aus verd. Alkohol als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 129<sup>0</sup> erhalten wird. Reduziert man die Propinbase mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird die 3-fache Bindung nicht angegriffen, es entsteht mithin 1-*p*-Aminophenyl-3-diäthylamino-propin-(1). Zur Charakterisierung eignet sich die Benzoylverbindung, die aus Ligroin in farblosen, schmalen Blättchen vom Schmp. 108<sup>0</sup> krystallisiert.

$C_{20}H_{22}N_2O$ . Ber. C 78.38, H 7.25, N 9.15. Gef. C 78.6, H 7.5, N 8.9.

Nach den gleichen Methoden wurden ferner erhalten: 1-Phenyl-3-piperidino-propin-(1), Sdp.<sub>18</sub> 175–180<sup>0</sup>, Schmp. des Hydrochlorids 216<sup>0</sup>. — 1-*p*-Methoxyphenyl-3-diäthylamino-propin-(1), Sdp.<sub>15</sub> 169–172<sup>0</sup>, Schmp. des Hydrochlorids 168<sup>0</sup>. — 1-*p*-Methoxyphenyl-3-piperidino-propin-(1), Schmp. des Nitrats 180<sup>0</sup>. — 1-*o*-Nitrophenyl-3-diäthylamino-propin-(1), schlecht destillierbar, Schmp. des salzsauren Salzes 196<sup>0</sup>. — 1-*o*-Aminophenyl-3-dimethylamino-propin-(1), Sdp.<sub>1</sub> gegen 166<sup>0</sup>; Schmp. der farblosen *p*-Nitro-benzoylverbindung 102<sup>0</sup>.

#### 84. A. D. Petrow und L. I. Anzus: Über die Druck-Hydrierung des 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-ons-(1) und des 3-*p*-Tolyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-ons-(1).

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1932.)

Bisher sind die Polynaphthen-Kohlenwasserstoffe nur unzulänglich untersucht worden, obwohl die elegante Methode der Hydrierung mit Hilfe von Platin- und Nickel-Katalysatoren für die Synthese sowohl der nicht-kondensierten polycyclischen (in der Art des Dicyclohexyls) als auch der kondensierten (in der Art des Dekalins, Perhydro-anthracens usw.) Naphthene große Dienste geleistet hat. Diese beiden Arten von Kohlenwasserstoffen sollen nach der Hypothese von L. G. Gurewitsch<sup>1)</sup> in der natürlichen Naphtha zu finden sein. Höfer<sup>2)</sup> vermutet ebenfalls, daß die von Mabery<sup>3)</sup> in der Naphtha von Jefferson County gefundenen Kohlenwasserstoffe  $C_{12}H_{22}$ – $C_{16}H_{30}$  dem Dicyclohexyl-Typus zuzuordnen sind. Für das Vorkommen der Kohlenwasserstoffe von diesem Typus in den Schmieröl-Fractionen der Naphtha spricht

<sup>1)</sup> Wissenschaftliche Grundlagen der Naphtha-Verarbeitung [1924], S. 21–22.

<sup>2)</sup> Das Erdöl und seine Abkömmlinge [1906], S. 78.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 264 [1901].

auch die Tatsache, daß das spezif. Gewicht sogar der tricyclischen und der hochmolekularen bicyclischen Kohlenwasserstoffe (z. B. des Dimethyls<sup>4)</sup>) kleiner als 1, dasjenige des perhydrierten Acenaphthens, Anthracens, Fluoranthens usw. jedoch größer als 1 ist<sup>5)</sup>.

Von den bicyclischen dicyclohexyl-ähnlichen Kohlenwasserstoffen sind, außer dem Dicyclohexyl selbst, nur wenige Dicyclohexyl-Paraffine<sup>6)</sup> (z. B. Di-cyclohexyl-methan, Di-cyclohexyl-pentan) und das durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz aus den entsprechenden Cyclohexyliden-cyclohexenen<sup>7)</sup> erhaltene 1-Methyl- und 1-Äthyl-2-cyclohexyl-cyclohexan bekannt. Zu den tricyclischen Naphthenen von diesem Typus gehört das von uns durch Hydrierung des Diphenyl-cyclohexenons erhaltene 1,3-Di-cyclohexyl-cyclohexan<sup>8)</sup>. Schrauth<sup>9)</sup> hat diesen Kohlenwasserstoff durch Hydrierung des Di-cyclohexyl-cyclohexens ebenso wie wir in 2 isomeren Formen, einer festen vom Schmp. 66° und einer öligen vom Sdp.<sub>14</sub> 202° gewonnen. Diesen Kohlenwasserstoffen, allerdings von etwas anderem Typus, ist auch das Tri-cyclohexyl-methan<sup>10)</sup> vom Schmp. 48° zuzuordnen, das aus Triphenyl-carbinol und aus Tetraphenyl-methan bei der Hydrierung unter Druck entsteht. In beiden Fällen handelt es sich um einen Crack-Prozeß, bei dem sich nebenbei als leicht bewegliches Öl Di-cyclohexyl-methan und als viscoses Öl Di-cyclohexyl-phenyl-methan, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), bilden<sup>11)</sup>.

Im Zusammenhang mit diesen Tatsachen erschien es uns interessant, das 3-Methyl-5-phenyl- und das 3-*p*-Tolyl-5-phenyl-cyclohexenon der Hydrierung zu unterwerfen, weil im ersten Falle die Bildung des vorläufig noch unbekanntem, dem Dicyclohexyl homologen Kohlenwasserstoffs C<sub>13</sub>H<sub>24</sub> und im zweiten Falle bei vollständiger Hydrierung die Bildung eines dem Tri-cyclohexyl-methan isomeren Kohlenwasserstoffs C<sub>19</sub>H<sub>34</sub> zu erwarten war. Unsere Versuche zeigten, daß das 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexenon sich relativ leicht hydrieren läßt, wobei es in 3-Methyl-5-cyclohexyl-cyclohexan übergeht. Bedeutend schwieriger gelang die Hydrierung des 3-*p*-Tolyl-5-phenyl-cyclohexenons, die, ähnlich wie bei der Druck-Hydrierung des Triphenyl-carbinols und des Tetraphenyl-methans, ein äußerst viscoses Öl der Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>30</sub> lieferte, das aus Kohlenwasserstoffen bestand, die sowohl vollkommen hydrierte Ringe als auch Phenyl-Ringe enthalten. Solche Kohlenwasserstoffe bedingen wahrscheinlich die hohe Viscosität

<sup>4)</sup> Nach N. Kursanow, A. **318**, 331 [1901], existiert das Dimethyl, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>, in 2 isomeren Formen, einer krystallinischen und einer flüssigen linksdrehenden Form vom Sdp.<sub>30</sub> 195--197°;  $d_{20}^{20} = 0.8925$ ;  $[\alpha]_D = -13^{\circ} 42'$ .

<sup>5)</sup> A. Spilker, Ztschr. angew. Chem. **39**, 997 [1926].

<sup>6)</sup> Sabatier, Murat, Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 385 [1912]; Ann. Chim. Phys. [9] **4**, 307 [1915]; Skita, B. **48**, 1486 [1915]; Vavon, Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 287 [1912]; W. Ipatjew, N. Orlow, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 862 [1927]; W. Ipatjew, N. Orlow, B. Dolgow, Ber. Russ. Akad. Wiss. **1928** 1; W. Ipatjew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 700 [1907]; R. Adams, J. K. Marschall, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1972 [1928].

<sup>7)</sup> Garland, Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2333 [1925].

<sup>8)</sup> A. Petrow, B. **62**, 642 [1929]. <sup>9)</sup> B. **56**, 267 [1923].

<sup>10)</sup> Ipatjew, Dolgow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1023 [1926], **59**, 1087 [1927].

<sup>11)</sup> Godchot, Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 1057 [1908]; Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 958 [1910].

gewisser Naphtha-Fractionen. Wir fanden nämlich, daß die Viscosität des obenerwähnten Hydrierungsproduktes bei der Behandlung mit starker Schwefelsäure, die nach M. Bestushe<sup>12)</sup> die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt, stark zurückging.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-on-(I) (Bearbeitet mit A. O. Saweljew).

Das Methyl-phenyl-cyclohexenon (im ganzen 150 g) wurde nach der Methode von Knoevenagel<sup>13)</sup> über den Benzyliden-diacetessigsäure-ester dargestellt und unter 7 mm Druck bei 169–170° destilliert. Nach einigem Stehen erstarrte es bei Zimmer-Temperatur zu einer leicht schmelzenden krystallinischen Masse.

Die Hydrierung dauerte bei 225–245° 25–60 Stdn., wobei wir 2-mal soviel Wasserstoff anwandten wie die Theorie erforderte. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Hydrierungsprodukt von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Behandlung mit starker Schwefelsäure befreit; dabei sank der Brechungsindex  $n_D^{20}$  von 1.4975 auf 1.4810. Das gereinigte Produkt wurde bei 243–243.5° unter Atmosphärendruck destilliert und zeigte dann folgende Konstanten:  $d_4^{20}=0.88668$ ;  $n_D^{20}=1.4840$ .

0.1721 g Sbst.: 0.5468 g CO<sub>2</sub>, 0.1984 g H<sub>2</sub>O. — 0.1705 g Sbst.: 0.5415 g CO<sub>2</sub>, 0.1977 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 86.57, H 13.43. Gef. C 86.66, 86.61, H 12.90, 12.98.

#### II. 3-*p*-Tolyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-on-(I) (Bearbeitet mit E. W. Ikonen).

Das Benzyliden-*p*-methyl-acetophenon erhielten wir durch Kondensation von 54 g *p*-Methyl-acetophenon mit 48 g Benzaldehyd unter ähnlichen Bedingungen, wie früher bei der Kondensation mit Anisaldehyd<sup>14)</sup>. 90 g des aus Alkohol umkrystallisierten und dann bei 77–78° schmelzenden Benzyliden-*p*-methyl-acetophenons wurden in 150 ccm Alkohol gelöst; dann wurden 69 g Acetessigeste<sup>r</sup> und allmählich unter Erwärmen 12 g Natrium, gelöst in 110 ccm Alkohol, hinzugegeben. Das Erhitzen dauerte 2–2½ Stdn.; das Gemisch erstarrte dann beim Erkalten zu einer kompakten, krystallinischen Masse, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther-Alkohol das 3-*p*-Tolyl-5-phenyl-6-carbäthoxy-cyclohexen-(2)-on-(I) vom Schnmp. 133–134° lieferte. Als 90 g dieses Esters in alkohol. Lösung mit 30 g Ätzkali 6–8 Stdn. erhitzt worden waren, schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, Petroläther und dann wieder aus Alkohol weiche, blaßgelbe Nadelchen vom Schnmp. 106° bildeten (3-*p*-Tolyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)on-(I)).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.02, H 6.87. Gef. C 86.68, H 7.03.

Nach einer Reihe von Versuchen hatten wir 350 g dieses Ketons dargestellt. Die Hydrierung erfolgte bei 220–240° unter denselben Bedingungen wie beim Methyl-phenyl-cyclohexenon; die Produkte aus mehreren Versuchen wurden vereinigt und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter

<sup>12)</sup> Erdöl u. Teer 7, 159–161, 191–193, 205–208 [1931].

<sup>13)</sup> A. 281, 84–85 [1894].

<sup>14)</sup> A. D. Petrow, B. 63, 398 [1930].

8 mm Druck bei 193–213° destilliert. Das Hydrierungsprodukt war merklich löslich in starker Schwefelsäure, trotzdem führten wir eine wiederholte Hydrierung nicht aus, um das Material nicht allzu stark zu vercracken. Bei der Destillation unter 10 mm Druck lieferte es folgende Fraktionen: 1) 195–202°, 2) 202–205°, 3) 205–209° und 4) 209–219°. Die Hauptfraktion vom Sdp.<sub>10</sub> 202–205° wurde nach der Reinigung mit Schwefelsäure erneut destilliert und ging nunmehr unter 8 mm Druck zwischen 194° und 198° über;  $d_{20}^{20} = 0.9552$ ;  $n_D^{20} = 1.5202$ .

0.1325 g Sbst.: 0.4282 g CO<sub>2</sub>, 0.1374 g H<sub>2</sub>O. — 0.1518 g Sbst.: 0.4908 g CO<sub>2</sub>, 0.1550 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.84, H 11.16. Gef. C 88.15, 88.19, H 11.60, 11.43.

Für C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 88.29, H 11.71.

Die Analyse der Fraktion 205–209° hatte ein ähnliches Ergebnis: C 88.01, H 11.98.

Die Hydrierung ergab also als Hauptprodukt das 3-[*p*-Methyl-cyclohexyl]-1-cyclohexyl-benzol, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, ferner als Nebenprodukt das vollständig hydrierte Derivat C<sub>19</sub>H<sub>34</sub> und in geringer Menge Crackprodukte.

Zum Vergleich seien hier noch die Konstanten des von Godchot und Dolgow erhaltenen isomeren Kohlenwasserstoffs — des Di-cyclohexyl-phenyl-methans (C 88.27, H 11.35) angeführt:  $d_{20}^{20} = 0.9737$ ;  $n_D^{20} = 1.5258$ ; Sdp.<sub>17</sub> 196–197°.

## 85. Paul Harteck: Die Darstellung von HNO bzw. [HNO]<sub>n</sub>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 26. Januar 1933.)

Vor kurzem konnten K. H. Geib und ich in dieser Zeitschrift berichten<sup>1)</sup>, daß man hochprozentiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Anlagerung von H-Atomen an Sauerstoff bei tiefen Temperaturen erhält, und daß dieses H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht die stabile, bekannte Form ist. Im weiteren Verlauf der Arbeit ist es uns gelungen, nicht nur H-Atome, sondern auch O-Atome an eine Reihe von anorganischen und organischen Verbindungen anzulagern. Über diese Zwischenstufen von chemischen Verbindungen, welche nur bei tiefen Temperaturen fixiert werden können, soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit mit K. H. Geib berichtet werden. Der Inhalt vorliegender Arbeit ist nur die spezielle Reaktion der Anlagerung von H-Atomen an NO.

Die Verbindung HNO ist noch nicht bekannt. Die chemische Literatur beschreibt [HNO]<sub>2</sub> in den beiden isomeren Formen der untersalpetrigen Säure und des Nitramides. Immerhin sprachen schon die Kinetik der katalytischen Oxydation des Ammoniaks zu NO für das intermediäre Auftreten von HNO, insbesondere nachdem es v. Nagel<sup>2)</sup> gelungen war, durch Verwenden eines geeigneten Katalysators die Oxydation so zu leiten, daß bis zu 90 % N<sub>2</sub>O erhalten wurden. Man muß wohl zwangsläufig annehmen, daß das N<sub>2</sub>O aus HNO nach der Gleichung  $2 \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$  entstand. Ferner nimmt in einer soeben erschienenen Arbeit E. Abel<sup>3)</sup> auch im Bleikammer-Prozeß das HNO als Zwischenprodukt an.

<sup>1)</sup> K. H. Geib u. P. Harteck, B. **65**, 1552 [1932].

<sup>2)</sup> E. v. Nagel, Ztschr. Elektrochem. **36**, 754 [1930]; vergl. auch M. Bodenstein, Ztschr. angew. Chem. **40**, 168 [1927]; L. Andrussow, Ztschr. angew. Chem. **40**, 166 [1927].

<sup>3)</sup> E. Abel, Ztschr. Elektrochem. **38**, 34 [1933].