

13) 2-Cyclohexylamino-pentanon-(3): Angewandt 12 g Methyl-äthyl-diketon, 15 g Cyclohexylamin, 45 ccm Palladium-Lösung. Hydrierungs-Temperatur 50°. Aufgenommen 2,8 l innerhalb 20 Stdn. Erhalten: 4 g Amino-ke-ton vom Sdp.₁₂ 118°.

C₁₁H₂₁ON. Ber. C 72.0, H 11.6, N 7.6. Gef. C 71.7, H 11.6, N 7.6.

Hydrochlorid: Schmp. 157—158° (aus Aceton).

Ber. C 60.1, H 10.1, N 6.4. Gef. C 60.1, H 10.2, N 6.5.

B. Amino-ketone mit tertiärem Stickstoff.

1) 2-Dimethylamino-hexanon-(3): Angewandt: 10 g Methyl-propyl-diketon, 15 ccm 33-proz. wäßrige Dimethylamin-Lösung, 40 ccm Palladium-Lösung. Hydrierungs-Temperatur etwa 0° (durch Eiskühlung). Aufgenommen 1,8 l innerhalb 9 Stdn. Erhalten: 1 g Amino-ke-ton vom Sdp.₂₅ 89—90°.

C₈H₁₇ON. Ber. C 67.1, H 12.0, N 9.8. Gef. C 66.9, H 12.2, N 9.9.

Pikrolonat: Schmp. 163—164° (aus Butanol).

Ber. C 53.1, H 6.2, N 17.2. Gef. C 53.2, H 6.3, N 16.9.

2) 2-[Methyl-phenyl-amino]-pentanon-(3): Angewandt: 10 g Methyl-äthyl-diketon, 14 g *N*-Methyl-anilin, 10 ccm Palladium-Lösung. Aufgenommen 2,4 l Wasserstoff innerhalb 3 Stdn. Erhalten: 1,3 g Amino-ke-ton vom Sdp.₁₄ 148—150°.

C₁₂H₁₇ON. Ber. C 75.3, H 8.9, N 7.3. Gef. C 75.5, H 9.1, N 7.3.

Pikrolonat: Schmp. 182—183° (aus Äthylalkohol).

Ber. C 58.0, H 5.5, N 15.4. Gef. C 57.9, H 5.6, N 15.2.

180. O. J. Magidson und A. M. Grigorowski: Die Bildung von *meso*-Chlor-acridinen und die Beweglichkeit des Chlors in der *meso*-Stellung.

[Aus d. Synthet. Abteil. d. Chem.-Pharmazeut. Forschungs-Instituts NKTP, Moskau.]
(Eingegangen am 6. März 1933.)

Ein allgemeines Verfahren¹⁾ zur Bildung der *meso*-Chlor-acridine ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Acridone. Ferner werden *N*-Phenyl-anthranilsäuren durch Phosphorpentachlorid in Acridine übergeführt. Schon Ullmann hatte gezeigt²⁾, daß es vorteilhafter ist, zur Darstellung von Acridonen Phosphorpentachlorid anzuwenden, als eine Ringbildung nach Graebe-Jagodzinski mit konz. Schwefelsäure vorzunehmen. Ein weiterer Schritt in dieser Richtung wurde von W. Lesnianski³⁾ gemacht, welcher fand, daß die Ringbildung nicht nur mit Hilfe von Phosphorpentachlorid, sondern auch mit Phosphoroxychlorid durchgeführt werden kann; dabei geht die Ringbildung leicht und glatt vonstatten und liefert eine hohe Ausbeute des Acridons. Somit wurde das *meso*-Chlor-acridin auf folgendem Wege erhalten: zunächst wurde Acridon hergestellt, sodann letzteres unter Einwirkung von PCl₅ in Chlor-acridin übergeführt.

¹⁾ Graebe u. Jagodzinski, A. 276, 48 [1893]; Dtsch. Reichs-Pat. 360421; Konomu Matsumura, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 816 [1929]; O. Fischer u. Demeler, B. 32, 1309 [1899].

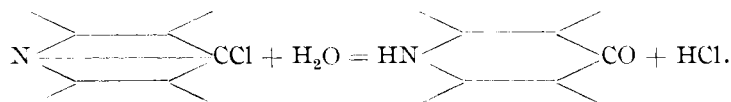
²⁾ Ullmann, A. 355, 319 [1917].

³⁾ Bulletins de l'Academie Polonaise de Sciences 1929, 81.

Wir beobachteten, daß das Phosphoroxychlorid nicht nur die Ringbildung von *N*-Phenyl-anthranilsäure zu Acridon, sondern auch eine gleichzeitige Substitution des Keto-Sauerstoffs durch Chlor unter Bildung von Chlor-acridin bewirkt. Eine so leicht im Vergleich mit Benzophenon und Xanthon vonstatten gehende Substitution ist anscheinend mit der Fähigkeit der Acridone verbunden, in der tautomeren Acridol-Form zu reagieren, welche viel leichter der Einwirkung des Phosphoroxychlorids unterliegt.



Schon Lesnianski hatte darauf hingewiesen⁴⁾, daß bei anhaltendem Kochen von *N*-Nitrophenyl-naphthylamin-*o*-carbonsäure mit Phosphoroxychlorid ein Chlor-acridin-Derivat entsteht. Es erweist sich, daß POCl₃ in allen von uns studierten Fällen das Vermögen besitzt, glatt und leicht, mit beinahe quantitativer Ausbeute, Acridone in *o*-Chlor-acridine umzusetzen. Dabei können jedoch leicht Verluste eintreten, sobald die überaus große Labilität des *meso*-Chlors im Acridin nicht genügend berücksichtigt wird.



Die Reaktion der Hydrolyse beim Ausgießen der Reaktionsmasse in Wasser geht sehr leicht vonstatten, besonders unter Einwirkung der sich infolge der Zersetzung von Phosphoroxychlorid durch Wasser entwickelnden Wärme. Eine leichte Ausscheidung der Chlor-acridine gelingt aber, wenn man das überschüssige Phosphoroxychlorid im Vakuum von der Reaktionsmasse abtreibt, den Rückstand mit Toluol oder Xylol schüttelt und dann auf Eis gießt. Beim Schütteln mit Toluol oder Xylol fällt das Chlor-acridin in fein krystallinischer Form in Verbindung mit Phosphoroxychlorid aus. Die von uns entdeckte Fähigkeit des Phosphoroxychlorids zur Bildung von Chlor-acridin macht die *o*-Chlor-acridine leicht zugänglich. Eine einmalige Bearbeitung der *N*-Phenyl-anthranilsäuren genügt, um sie in einem einzigen Arbeitsgang beinahe quantitativ in Chlor-acridine überzuführen.

Es wurden die Ringschlüsse bei *N*-Phenyl-, *N*-[4'-Äthoxy-phenyl]-, *N*-[4'-Äthoxy-phenyl]-4-nitro- und *N*-[4'-Äthoxy-phenyl]-5-nitro-anthranilsäure zu den entsprechenden Acridin-Derivaten studiert. Die Ausbeuten der *meso*-Chlor-acridine, die sehr gut waren, hängen in bedeutendem Grade von der Labilität des Chloratoms im Acridin ab. Ausgesprochen labil ist das Chlor in den Chlor-acridinsalzen⁵⁾. Zum Vergleich der Labilität bestimmten wir die Hydrolysen-Geschwindigkeit der essigsäuren Salze in Essigsäure. Trotz der großen experimentellen Schwierigkeit einer Titration des Chlor-Ions in einer gelben oder gelblich-orangerfarbenen Flüssigkeit geben die erhaltenen Werte ein klares Bild der verschiedenen Labilität des Chlors je nach seiner Stellung im Acridin. Die Hydrolysen-Konstante läßt sich, besonders für die substituierten Chlor-acridine, gut nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion $k = 1/t \times \lg a/(a-x)$ berechnen,

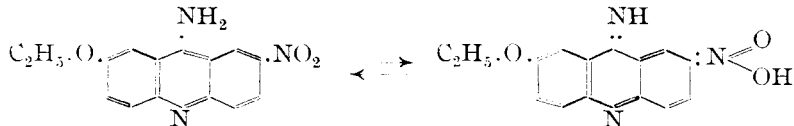
⁴⁾ l. c., S. 83.

⁵⁾ Graebe u. Lagodzinski, A. **276**, 49 [1893].

was außergewöhnlich erscheint, da in den Hydrolysen-Erscheinungen ganz bestimmt auch das zweite Molekül — das Wasser — mitwirken muß. Die erhaltenen Konstanten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| | K × 10 ³ | | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Bei 60° in 50-proz. Essigsäure | Bei 70° in 50-proz. Essigsäure | Bei 70° in Eisessig | Bei 80° in Eisessig |
| 9-Chlor-acridin | 28 | — | — | — |
| 2-Äthoxy-9-chlor-acridin | — | 8,4 | 23,6 | — |
| 2-Äthoxy-7-nitro-9-chlor-acridin | — | — | — | 62 |
| 2-Äthoxy-6-nitro-9-chlor-acridin | — | — | — | 26 |

Hier zeigt das 9-Chlor-acridin die größte Hydrolysen-Geschwindigkeit. Die Einführung der Äthoxygruppe in Stellung 2 vermindert die Hydrolysierbarkeit. Bei einer Gegenüberstellung der 6- und 7-Nitroverbindungen zeigt es sich, daß letztere, bei der zwei elektronegative Gruppen durch eine gerade Zahl (4) von Kohlenstoffatomen verbunden sind, mehr zur Hydrolyse neigt als die 6-Nitroverbindung. Dieser besonders bewegliche Zustand der Substituenten bei ihrer Anordnung in der 7- und 9-Stellung äußert sich ebenfalls bei der Substitution der 9-Chlor- durch die 9-Aminogruppe. Die Formel der 6- und 7-Nitro-9-amino-acridine zeigt, daß die 7- und 9-Stellung miteinander konjugiert verbunden sind, wodurch eine Tautomerie im Sinne der folgenden Formeln möglich wird:



Tatsächlich ist das 2-Äthoxy-7-nitro-9-amino-acridin zum Unterschied vom 2-Äthoxy-6-nitro-9-amino-acridin in alkoholischem Alkali leicht und mit intensiver Violett färbung der Flüssigkeit löslich. Bei der Verdünnung mit Alkohol geht die Färbung ins Rötliche über und schlägt nach neuem Zusatz von Alkali wieder in Violett um. Bei der Neutralisation der Lösung wird die Nitro-amino-Verbindung wieder ausgefällt; hier liegt also Tautomerisation vor, nicht aber Hydrolyse mit Acridon-Bildung, da die alkalisch-alkoholische Lösung des 2-Äthoxy-7-nitro-acridons nicht violett, sondern himbeerrot gefärbt ist. Das Verhalten des 2-Äthoxy-9-chlor-acridins zeigt, daß Wasser-Zusatz zur Eisessig-Lösung die Dissoziations-Konstante erniedrigt.

Mit dem Studium der Acridin-Verbindungen wird fortgefahren.

Beschreibung der Versuche.

Die zur Synthese der Acridine erforderlichen Diphenylamin-carbonsäuren wurden nach Ullmann⁶⁾ durch Kondensation von Anilin und

⁶⁾ A. 355, 316; s. auch: Ullmann u. Wagner, A. 355, 360 [1907], Lehmann, B. 65, 1003 [1932].

μ -Phenetidin mit *o*-Chlor-benzoesäuren hergestellt. Die 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure erhielten wir am bequemsten, als wir 2-Chlor-4-nitro-toluol mit Bichromat in starker Schwefelsäure oxydierten.

2-Chlor-4-nitro-benzoesäure.

300 ccm 80-proz. Schwefelsäure werden mit 100 g 2-Chlor-4-nitro-toluol versetzt und zu dem Gemisch allmählich unter Anwendung eines gut arbeitenden Rührers im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 65° 86 g gepulvertes Kaliumbichromat hinzugefügt. Nach Verschwinden der Farbe des Bichromats wird die Mischung noch eine $\frac{1}{2}$ Sde. ungerührt und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Der suspendierte Niederschlag wird abfiltriert und zur Trennung von dem nicht oxydierten Chlor-nitro-toluol mit Sodalösung bearbeitet. Die warme Lösung des Natriumsalzes wird mit Salzsäure zersetzt. Das aus Wasser 2-mal umkrystallisierte Produkt schmilzt bei $139-140^{\circ}$.

Die 2-Chlor-5-nitro-benzoesäure wurde durch Nitrierung der *o*-Chlor-benzoesäure hergestellt⁷⁾. Die Darstellung der Diphenylamin-carbonsäure geschah in kochendem Amylalkohol in Anwesenheit von molekularem Kupfer und Pottasche.

9-Chlor-acridin.

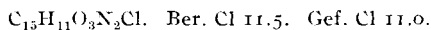
20 g *N*-Phenyl-anthranilsäure werden auf einem Ölbad in 100 g Phosphoroxychlorid bis zum Sieden des Oxychlorids (2 Stdn.) erhitzt, der Phosphoroxychlorid-Überschuß sodann abgetrieben und der Rückstand auf Eis gegossen. Die wäßrige Lösung des Chlor-acridinsalzes wird von den Verunreinigungen abfiltriert und mit 10-proz. Ammoniak ausgefällt, das Chloracridin abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. $119-120^{\circ}$. Ausbeute 15 g.

2-Äthoxy-9-chlor-acridin.

Wird analog dem vorher genannten aus 4'-Äthoxy-diphenylamin-2-carbonsäure erhalten, nur mit dem Unterschied, daß nach dem Eingießen in Eiswasser das Chlorhydrat des 2-Äthoxy-9-chlor-acridins ungelöst bleibt. Nach Behandlung mit wäßrigem Ammoniak und Trocknen wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. $142-144^{08)}$. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

2-Äthoxy-6-nitro-9-chlor-acridin.

Diese Verbindung wurde aus 4'-Äthoxy-5-nitro-diphenylamin-2-carbonsäure unter denselben Bedingungen wie die früher erwähnten Verbindungen erhalten. Nach Umrühren des Rückstandes mit wasserfreiem Toluol fielen Krystalle aus, die eine Verbindung von Chlor-acridin mit Phosphor-halogeniden vorstellen. Die erhaltenen Krystalle wurden mit Eiswasser zerlegt. Das Chlorhydrat läßt sich unmittelbar zu meso-Chlor-nitro-äthoxy-acridin hydrolysieren. Nach dem Trocknen wird es aus Benzol umkrystallisiert: gelbliche, feine, in Alkohol wenig, in Benzol besser lösliche Krystalle, Schmp. $187-188^{\circ}$. Ausbeute beinahe quantitativ.

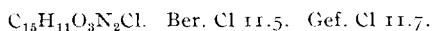


⁷⁾ Lehmsstedt, B. **64**, 2385 [1931].

⁸⁾ Nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 960421 liegt der Schmelzpunkt bei 144° .

2-Äthoxy-7-nitro-9-chlor-acridin.

Aus 4'-Äthoxy-4-nitro-diphenylamin-2-carbonsäure wie die vorangehenden Verbindungen. Nach Abtreibung des Phosphoroxychlorids, Zersetzung des Rückstandes mit Eiswasser und Behandlung mit verd. Ammoniak wird ein gelber Stoff ausgeschieden, der nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol bräunlich-gelbe Krystalle liefert, Schmp. 190—191⁰.



Der Rückstand der Benzol-Lösung löst sich in alkohol. Alkali mit roter Farbe, von den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösen nur Eisessig und Nitrobenzol. Er schmilzt bei 365—370⁰ und ist somit 2-Äthoxy-7-nitro-9-chlor-acridin⁹⁾.

Die Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit.

Die 9-Chlor-acridine wurden rasch und unter gelindem Erwärmen in Essigsäure aufgelöst und in einen Thermostaten gestellt. Es wurden Proben genommen, in 10 ccm Wasser gegossen und 0.5 ccm Eisenalaun-Lösung mit Salpetersäure und 2 ccm 0.1-n. AgNO₃-Lösung hinzugesetzt. Der ausgeflockte, zusammengeballte Silberchlorid-Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat mit 0.1-n. NH₄CNS-Lösung zurücktitriert.

| Zeitabst. in Min., vom Anfang der Hydrolyse gerechnet | ccm AgNO ₃ | K = 2.3 log. | $\frac{a \cdot t}{a-x}$ |
|---|--------------------------|--------------|-------------------------|
| 9-Chlor-acridin: 0.634 g in 20 ccm 50-proz. Essigsäure bei 50 ⁰ ; Proben je 1 ccm. | | | |
| 4 | 0.2 | 0.034 | |
| 6 | 0.4 | 0.030 | im Mittel |
| 12 | 0.6 | 0.032 | 0.028 |
| 18 | 0.6 | 0.023 | |
| 24 | 0.7 | 0.022 | |
| 2-Äthoxy-9-chlor-acridin: 0.416 g in 24 ccm 50-proz. Essigsäure bei 70 ⁰ ; Proben je 2 ccm | | | |
| 1 | 0.05 | — | |
| 60 | 0.50 | 0.0101 | |
| 120 | 0.70 | 0.0084 | |
| 180 | 0.85 | 0.0082 | im Mittel |
| 240 | 0.95 | 0.0083 | 0.0084 |
| 300 | 1.00 | 0.0081 | |
| 420 | 1.05 | 0.0074 | |
| 2-Äthoxy-9-chlor-acridin: 0.361 g in 20 ccm Eisessig bei 70 ⁰ ; Proben je 2 ccm. | | | |
| 0 | 0 | — | |
| 10 | 0.3 | 0.0223 | |
| 22 | 0.6 | 0.0230 | im Mittel |
| 35 | 0.7 | 0.0219 | 0.0236 |
| 75 | 0.9 | — | |
| 2-Äthoxy-7-nitro-9-chlor-acridin: 0.405 g in 30 ccm Eisessig bei 80 ⁰ ; Proben je 2 ccm | | | |
| 8 | 0.4 | — | |
| 16 | 0.5 | 0.0736 | im Mittel |
| 24 | 0.6 | 0.0506 | 0.0621 |

⁹⁾ W. Lesnianski, l. c., S. 85.

| Zeitabst. in Min., vom Anfang der Hydrolyse gerechnet | ccm AgNO ₃ | K = 2.3 log. $\frac{a}{a-x} \cdot \frac{t}{t-x}$ | |
|---|--------------------------|--|-----------|
| 2-Äthoxy-6-nitro-9-chlor-acridin: 0.366 g in 30 ccm Eisessig bei 80°; Proben je 2 ccm | | | |
| 5 | 0.1 | 0.0262 | |
| 13 | 0.25 | 0.0285 | |
| 21 | 0.35 | 0.0273 | im Mittel |
| 29 | 0.50 | 0.0239 | 0.0259 |
| 35 | 0.45 | 0.0239 | |
| 53 | 0.50 | — | |

Somit wird die Hydrolyse in der Mehrzahl der Fälle nicht bis zu Ende geführt, sondern hört bei $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ auf. Nur bei 2-Äthoxy-9-chlor-acridin erreicht sie beinahe ihr Ende.

2-Äthoxy-6-nitro-9-phenoxy-acridin

wird durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des 2-Äthoxy-6-nitro-9-chlor-acridins mit Phenol auf dem Wasserbade bei 80° erhalten. Nach dem Erkalten wird mit Äther verdünnt, das ausgeschiedene Chlorhydrat abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und mit wäßrigem Ammoniak zerlegt. Die Base wird abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert: feine, gelbliche Krystalle, Schmp. 173—174°, löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin¹⁰⁾.

C₂₁H₁₆O₄N₂. Ber. C 70.0, H 4.4. Gef. C 70.0, H 4.5.

2-Äthoxy-6-nitro-9-amino-acridin.

2 g der zuvor genannten Verbindung werden 3 Stdn. mit 20 ccm mit Ammoniak gesättigtem 96-proz. Alkohol auf 130—135° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit heißem Benzol ausgewaschen und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Die abgesaugten Krystalle werden 2-mal mit Benzol ausgewaschen: feine, ziegelrote Nadeln, Schmp. 310°. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, löslich in warmem Nitro-benzol, in warmem Eisessig.

C₁₅H₁₃O₃N₃. Ber. N 14.8. Gef. N 15.3.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn 2 Tle. 2-Äthoxy-6-nitro-9-chlor-acridin mit 1.2 Tln. Phenol und 10 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol 3 Stdn. auf 130° erhitzt werden.

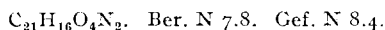
Bei Übertragung dieses Verfahrens auf 2-Äthoxy-7-nitro-9-chlor-acridin wurden gelbe Krystalle erhalten, die sich in ihren Eigenschaften und auf Grund der Analyse als 2-Äthoxy-7-nitro-acridon erwiesen. Eine entsprechende Nitro-amino-Verbindung gelang es erst über die folgende Phenoxy-Verbindung zu erhalten.

2-Äthoxy-7-nitro-9-phenoxy-acridin.

1.6 g 2-Äthoxy-7-nitro-9-chlor-acridin wurden mit 5 g Phenol 15 Min. auf 80° erwärmt, mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt, das Chlorhydrat abfiltriert und mit heißem Benzol ausgewaschen. Die Krystalle

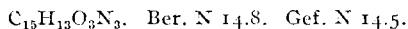
¹⁰⁾ Das Dtsch. Reichs-Pat. 395683 beschreibt die beim Erwärmen von 2-Äthoxy-6-nitro-9-chlor-acridin mit Phenol erhältliche Verbindung vom Schmp. 121° als 2-Äthoxy-6-nitro-9.9-diphenoxy-9.10-dihydro-acridin, was durch unsere Versuche nicht bestätigt wurde.

wurden mit 10 ccm verd. Ammoniaklösung in absol. Alkohol erwärmt und abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Erkalten gelbe Nadeln aus; aus Benzol umkrystallisiert, hatten sie den Schmelzpunkt 152–153°. Löslich in Alkohol und Benzin.



2-Äthoxy-7-nitro-9-amino-acridin.

2 g der vorher genannten Verbindung wurden in 10 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol 3 Stdn. auf 125–130° erwärmt. Die erhaltenen roten Nadeln wurden abgetrennt, mit Benzol ausgewaschen und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Schmp. über 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin, beim Erwärmen löslich in Nitro-benzol und Eisessig.



181. N. D. Zelinsky, Kurt Packendorff und L. Leder-Packendorff: Über die selektive katalytische Reduktion von Ketonen.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Universität Moskau.]
(Eingegangen am 20. Mai 1933.)

Bei der Acetylierung von Benzin-Fractionen nach Friedel und Crafts entstehen Gemische von gesättigten und ungesättigten cyclischen Ketonen¹⁾, die bei der katalytischen Hydrierung in der Kälte gesättigte Ketone liefern²⁾.

Als zu diesem Zweck ein Katalysator verwendet wurde, der aus 10-proz. platinierter Aktivkohle bestand, und dem zu Beginn der Hydrierung eine Palladiumchlorid-Lösung zugesetzt wurde (um die Aktivität des Katalysators zu steigern), erhielt man neben vollständig hydrierten Ketonen einen aromatischen Kohlenwasserstoff³⁾. Dieses überraschende Resultat gab Veranlassung, uns eingehender mit der katalytischen Reduktion von Ketonen unter normalen Druck- und Temperatur-Verhältnissen zu befassen, obwohl die ähnliche Reduktion eines aromatischen Ketons bei 180° in Gegenwart von Platin-Kohle schon bei einem früheren Versuch beobachtet worden war. So konnte unter diesen Bedingungen aus reinem Acetophenon Äthyl-benzol neben unangegriffenem Keton erhalten werden. Dieser Versuch bezweckte die Darstellung reinen Hexahydro-acetophenons, dessen Konstanten wir mit denjenigen des aus Erdöl-Fractionen bzw. aus synthetisch dargestelltem Hexahydro-acetophenon⁴⁾ vergleichen wollten. Die Hydrierung erfolgte aber zunächst an der Carbonylgruppe, und erst bei wiederholter Reduktion entstand aus Äthyl-benzol das kernhydrierte Hexahydro-äthylbenzol.

1) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 341 [1898], **31**, 402 [1899], **34**, 846 [1902]; vergl. hierzu Nenitzescu u. Jonescu, A. **491**, 189–208 [1931]; Hopf, B. **64**, 2739, **65**, 482 [1932]; Unger, B. **65**, 467 [1932].

2) Zelinsky u. Tarassowa, B. **65**, 1249 [1932].

3) Verwendet wurde ein Benzin (Maikop-Benzin), das von aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht befreit worden war.

4) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 632 [1905].