

Viscosität in Centipoise, gemessen im Höppler-Viscosimeter (Modell BH):
 $\eta^{20} = 20.99$ (Cyclohexen: $\eta^{20} = 0.94$).

$$d_4^{20} = 1.0897, d_4^{17.6} = 1.0980, n_{\text{H}\alpha}^{17.6} = 1.48402, n_{\text{D}}^{17.3} = 1.48497, n_{\text{H}\beta}^{17.5} = 1.49362.$$

Für eine Probe Cyclohexen (Sdp.₇₆₀ 85.5—86.5°) wurde gefunden: $d_4^{17.6} = 0.8231$,
 $n_{\text{H}\alpha}^{17.3} = 1.44512$, $n_{\text{D}}^{17.3} = 1.44655$, $n_{\text{H}\beta}^{17.5} = 1.45480$.

Zur Verseifung wurden 10 g des Cyclohexylsulfits in 100 ccm 5-proz. wäßrig-methylalkohol. Kalilauge (50% CH₃.OH) 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die Mischung mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther vorsichtig unter Verwendung eines Aufsatzes abdestilliert. Erhalten: 7.2 g Cyclohexanol (81.5%), Sdp.₇₆₀ 157.5°—158°, $n_{\text{D}}^{17.4} = 1.46851$.

b) 12 g reines Thionylchlorid wurden in 20 g Cyclohexanol eingetropfelt und das Reaktionsprodukt direkt fraktioniert. Erhalten 8.5 g (42.4%) Sdp.₁₄ 172.5°.

Untersuchung von Cyclohexylsulfid der früheren Darstellung⁹⁾.

Das im Jahre 1928 hergestellte Cyclohexylsulfid war in einer Flasche mit Schliff aufbewahrt worden. Das Produkt war etwas gelb gefärbt und roch schwach nach Schwefeldioxyd. Bei der Destillation ging nach einem Vorlauf von wenigen Tropfen die gesamte Menge bei 14 mm zwischen 171° und 172° über. Rückstand gering.

30.00 mg Sbst.: 64.67 mg CO₂, 24.5 mg H₂O. — 0.1287 g Sbst.: 0.1204 g BaSO₄.
 Gef. C 58.79, H 9.13, S 12.87.

$$d_4^{17.6} = 1.0984, n_{\text{H}\alpha}^{17.2} = 1.48436, n_{\text{D}}^{17.2} = 1.48390, n_{\text{H}\beta}^{17.2} = 1.49179.$$

379. Franz Feist: Substitutions-Synthese der Mellitsäure und über Ersetzbarkeit von Chlor im Benzolkern.

(Eingegangen am 16. September 1935.)

Bisher ist Mellitsäure fast durchweg durch energische Oxydationsprozesse entweder aus Kohlesorten (Graphit, Holzkohle, Carboraffin) oder Benzol-Homologen¹⁾ oder aus Benzol-Kondensationsprodukten, wie den Indanonen von Freund und Fleischer²⁾, gewonnen worden. Außerdem liegt eine Totalanalyse mit Aufbau des Benzolkerns vor, indem Diels und Adler³⁾ den Hexamethylester als Nebenprodukt bei Einwirkung von Acetylen-dicarbonsäure-methylester auf Pyridin erhielten. Hierbei kondensieren sich 3 Mol. Acetylen-dicarbonsäure-ester ganz analog der Bildung von Trimesinsäure aus 3 Mol. Propargylsäure am Sonnenlicht⁴⁾ oder ihres Esters aus Natrium-formyl-essigester mit Schwefelsäure⁵⁾. Nie aber wurde Mellitsäure durch Substitution am Benzolring befindlicher Atome (oder Atomgruppen) durch Carboxylgruppen erzielt, insbesondere nicht durch Ersatz von kerngebundenem Halogen.

⁹⁾ A. 485, 274 [1931].

¹⁾ Literatur-Zusammenstellung bei Treibs, Abhandl. Kenntn. Kohle 5, 577.

²⁾ A. 414, 22 [1918].

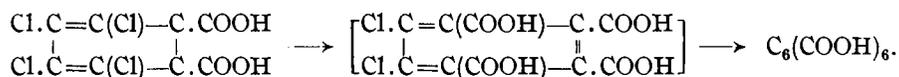
³⁾ A. 498, 24 [1932].

⁴⁾ Baeyer, B. 19, 2185 [1886].

⁵⁾ Wislicenus u. Bindemann, A. 316, 34 [1901].

Die von Rosenmund und Struck⁶⁾ angegebene Methode, solches Halogen am Kern durch Erhitzen mit KCN + CuCN + Wasser unter Druck gegen Carboxyl auszutauschen, läßt sich, im Gegensatz zu der in ihrer Abhandlung und der Patentschrift aufgestellten Behauptung, dies Verfahren sei allgemeingültig, nicht zu einer Mellitsäure-Synthese verwenden. Während es bei Anwendung aromatischer Bromverbindungen — z. B. Brom- und Dibrom-benzol, Brom-toluol, Brom-benzoesäure — befriedigende Resultate liefert, ist der Ersatz von Chlor — wie ich feststellte — schon bei Monochlorbenzol langwierig und gibt mäßige Ausbeute an Benzoesäure⁷⁾. Die Rosenmundsche Methode versagt aber völlig bei Poly-chlor-benzolen. Weder läßt sich 1.2.4-Trichlor-benzol so in die entsprechende Tricarbonsäure, noch Hexachlor-benzol in Mellitsäure umsetzen. Auch bei Variation der Methode in verschiedenster Weise bleiben diese Chlorverbindungen unverändert. Eine Lockerung der Chloratome ist nur möglich durch Anwesenheit *ortho*-ständiger negativer Gruppen, und so lag es im Bereich der Möglichkeit, Mellitsäure nach Rosenmunds Methode aus Tetrachlor-phthalsäure (oder -terephthalsäure) zu gewinnen. Dies gelang.

Ob sich der Einfluß der beiden vorhandenen lockernden Carboxylgruppen zunächst nur auf die benachbarten oder gleich auf alle vier Chloratome geltend macht, ist unsicher; jedenfalls wurde niemals Dichlor-melliphansäure beobachtet, während Mellitsäure in einer Ausbeute bis zu 60% entstand:



Beschreibung der Versuche.

Mellitsäure-Synthese.

30 g Tetrachlor-phthalsäure werden mit 11.2 g KOH, 65 g KCN, 27 g CuCN und 350 ccm Wasser im Autoklaven 8—10 Stdn. auf 180°, zuletzt eventl. bis auf 200°, erhitzt. Das Wasser ist dann fast völlig gebunden; der Gefäß-Inhalt ist fest, z. T. krystallisiert; er wird in warmem Wasser aufgenommen; 185 g konz. Salzsäure (25-proz.) werden zugesetzt, dann wird durch Kochen die Blausäure vertrieben und von ungelöstem CuCN abfiltriert. Im Filtrat wird das Kupfer mit H₂S gefällt, das Filtrat hiervon zur Trockne eingedampft und die hinterbleibende Salzmasse mit Aceton ausgekocht. Das Aceton hinterläßt beim Verdampfen 41 g dickflüssige Roh-säure, die mit Bleiacetat gefällt wird. Das sorgfältig gewaschene Bleisalz wird, fein in Wasser aufgeschlämmt, mit H₂S zerlegt. Das Filtrat vom PbS eingedampft, gibt rund 60% an Mellitsäure, die noch geringen Asche-Gehalt besitzt und am besten mit konz. Salpetersäure angerührt und nach einigem Stehen abgesaugt wird. Bei 150° getrocknet, schmilzt die Säure im geschlossenen

⁶⁾ B. 52, 1749 [1919]; Dtsch. Reichs-Pat. 327049.

⁷⁾ Siebodzinski (Journ. prakt. Chem. [2] 143, 115 [1935], hat kürzlich analoge Versuche mit Anwendung von NiCl₂ + KCN statt CuCN angestellt. Auch hierbei ergab sich, daß Brom- und Jodatome leicht, Chloratome sehr unvollkommen durch COOH austauschbar sind. Aus Chlor-benzol konnten nur 1.84% d. Th. an Benzoesäure, aus *o*-Chlor-toluol nur 7.44% *o*-Toluylsäure, aus *p*-Chlor-toluol 4.65% *p*-Toluolsäure, aus *p*-Dichlor-benzol 12.39% Terephthalsäure gewonnen werden.

Röhrchen bei 288°. Die HNO_3 -Mutterlaugen geben beim Verdampfen weniger reine Säure, die eventl. nochmals über das Bleisalz gereinigt wird.

5.109 mg Sbst.: 7.885 mg CO_2 , 0.920 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{12}$. Ber. C 42.10, H 1.76. Gef. C 42.09, H 2.00.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I.-G. Farbenindustrie (Höchst) sage ich verbindlichsten Dank für gewährte Unterstützung; ferner meinem Assistenten, Hrn. Dr. W. Prätorius, für eifrige Mitarbeit.

Bonn, Chem. Institut d. Universität.

380. Otto Schales: Über β -substituierte Äthylamine, II. Mitteil.: Die katalytische Hydrierung von Oximen.

(Eingegangen am 14. September 1935.)

Die Gewinnung von Aminen durch Hydrierung der Reaktionsprodukte von Aldehyden oder Ketonen mit Ammoniak oder substituiertem Ammoniak findet seit einigen Jahren großes Interesse. Beispielsweise wäre die katalytische Reduktion von Oximen ein bequemer Weg, um zu Aminen zu gelangen.

Die Oxime selbst sind leicht zugänglich. Entweder kann man sie in einfacher Reaktion aus Aldehyden oder Ketonen herstellen, oder aber — in dem hier speziell interessierenden Fall der Oxime von substituierten Phenyl-acetaldehyden — aus Allylverbindungen nach Hahn und Schales¹⁾ in guter Ausbeute ohne Isolierung eines Zwischenproduktes gewinnen, wobei die große Auswahl an natürlichen und synthetischen Allylkörpern vielfältigste Variationen zuläßt. Während die Beschaffung der Oxime also keine Schwierigkeiten bereitet, ist es, trotz zahlreicher Arbeiten, bis jetzt nicht gelungen, ihre katalytische Reduktion zu primären Aminen in guter Ausbeute durchzuführen.

Mailhe^{2) 3)} erhielt bei Oxim-Hydrierungen in der Dampfphase, unter Anwendung von Nickel als Katalysator, eine Reihe verschiedenster Produkte. Wassiljew⁴⁾ konnte durch Anwendung von 2—4-mal soviel Nickel-Katalysator als Oxim in flüssiger Phase zu kleinen Mengen von Aminen gelangen, die er als Gold- und Platinsalze zu charakterisieren vermochte. Hartung^{5) 6)} wandte Palladium auf Tierkohle als Katalysator an und reduzierte in absol.-alkohol. Lösung in Gegenwart von mindestens 3 Mol. Salzsäure, wobei er, je nach dem vorliegenden Oxim, primäre Amine neben anderen Produkten in wechselnden Ausbeuten fassen konnte. Erst Winans und Adkins⁷⁾ gelang es, eine Reihe von Oximen (bei einem Druck von 100—150 Atm. und Temperaturen von 100—125°) so zu reduzieren, daß vorwiegend primäre

1) Hahn u. Schales, B. **67**, 1486 [1934].

2) Mailhe u. Murat, Bull. Soc. chim. France [4] **9**, 464 [1911].

3) Mailhe, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 963 [1905].

4) Wassiljew, B. **60**, 1122 [1927].

5) Hartung, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 3370 [1928].

6) Hartung, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2248 [1931].

7) Winans u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2051 [1933].