

wurde noch weitere 15 Min. erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in siedendem Essigester gelöst und auf etwa 7 ccm eingengt. Nach Anreiben trat rasch Krystallisation ein, die nach kurzem Stehenlassen beendet war. Es wurde abgesaugt und mit Aceton gewaschen; 0.15 g Rohprodukt.

Das Material wurde zunächst in siedendem Äther gelöst; dann wurde Aceton hinzugegeben und der Äther abgedampft, bis Krystallisation eintrat. Das orange gefärbte Produkt wurde noch mehrfach aus Essigester (1- bis 2-mal unter Zusatz von Tierkohle) umkrystallisiert. Schließlich wurden schwach gelbliche, unregelmäßige Blättchen erhalten, die bei 175° (unt. Zers.) schmolzen; löslich in Chloroform und heißem Essigester, unlöslich in Alkohol und Aceton.

4.587, 5.244 mg Sbst.: 14.150, 16.150 mg CO₂, 4.04, 4.59 mg H₂O. — 2.850 mg Sbst.: 0.149 ccm N (22.5°, 759 mm).

C₃₃H₄₆N₂. Ber. C 84.18, H 9.86, N 6.03.
Gef. „ 84.04, 84.15, „ 9.80, 9.86, „ 5.95.

Nach 2-stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Chinoxalin-Derivat unverändert zurückgewonnen (Mischschmp.).

Überführung des Dibromids III in den $\Delta^{4,5}$ -Cholesten-dion-(3.6)-äthyläther.

0.4 g von III wurden mit einer Mischung von 2 ccm Benzol und 5 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von 2 Tropfen (etwa 0.05 ccm) konz. Bromwasserstoffsäure (*d*: 1.78) 2¹/₂ Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei in der letzten Stde. allmählich die weinrote Färbung auftrat. Zum Schluß wurde noch ¹/₄ Stde. eingengt und die erkaltete Lösung mit etwas Wasser angespritzt. Nach Anreiben trat bald Krystallisation ein.

Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmp. lag bei 164—165°, und der Mischschmp. mit Cholesten-dion-(3.6)-äthyläther gab keine Depression.

310. E. I. Margolis: Über die Kontakt-Umlagerung der *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexane (mitgeteilt von N. D. Zelinsky).

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]
(Eingegangen am 23. Mai 1936.)

In einer früheren Mitteilung von N. D. Zelinsky und E. Margolis¹⁾ über die Dehydrierung stereoisomerer Dimethyl-cyclohexane konnte gezeigt werden, daß bei der Hydrierung von *o*- und *p*-Xylol über einem Osmium-Katalysator bei 50—70° die entsprechenden *cis*-Dimethyl-cyclohexane entstehen; Nickel führt dagegen zur Bildung von *trans*-Formen; aus *m*-Xylol werden unter Verwendung der untersuchten Katalysatoren Gemische beider Stereoisomeren gebildet. Außerdem wurde festgestellt, daß die *cis*-Formen des *o*- und *p*-Dimethyl-cyclohexans durch Nickel-Katalysatoren in die entsprechenden *trans*-Formen übergeführt werden.

Diese Ergebnisse gestatteten den Schluß zu ziehen, daß zwischen *cis*- und *trans*-Formen ein Gleichgewicht existieren kann (*cis*-Form \rightleftharpoons *trans*-Form), welches durch den Nickel-Katalysator nach rechts verschoben wird.

¹⁾ B. 65, 1613 [1932].

Die *cis*-Form ist labil und wird unter den Bedingungen der Hydrierungs-Katalyse (über Nickel bei 170—175° im schwachen Wasserstoffstrom) zur stabilen *trans*-Form umgelagert. Theoretisch ist auch eine Verschiebung des Gleichgewichts in der entgegengesetzten Richtung möglich; es müssen nur ein passender Katalysator und die für ihn geeigneten Verhältnisse aufgefunden werden.

In dieser Absicht wurde das Verhalten der isomeren *trans*-Dimethyl-cyclohexane über Osmium-Katalysator untersucht, um festzustellen, ob dieser Katalysator befähigt sei, das Gleichgewicht nach links zu verschieben.

Die isomeren *trans*-Dimethyl-cyclohexane wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Xylole über Nickel erhalten. Der Nickel-Katalysator wurde durch Reduktion von Nickeloxydulhydrat im Wasserstoffstrom bei 320—330° bereitet.

Zur Darstellung von *o*-Dimethyl-cyclohexan wurde *o*-Xylol von Kahlbaum verwendet; nach der Destillation über Natrium wies *o*-Xylol folgende Konstanten auf: Sdp._{748.7} 142.5°; n_D^{20} 1.5055, d_4^{20} 0.8799.

Die Hydrierung von *o*-Xylol wurde bei 170—175° mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen je Min. durchgeführt. Zur Entfernung von Xylol-Spuren wurde das erhaltene Produkt mit rauchender Schwefelsäure (7% SO₃) behandelt, sorgfältig ausgewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Es wurde eine Fraktion erhalten Sdp._{746.5} 122.75—123.5° (123.42—124.17° korr.), n_D^{20} 1.4305, d_4^{20} 0.7811, die nach der Regel von Auwers *trans*-Konfiguration besitzen muß.

In der oben angeführten Mitteilung²⁾ führten wir eine Tabelle der Konstanten von Dimethyl-cyclohexanen verschiedener Herkunft an, die von den Autoren jeweils als *cis*- oder *trans*-Formen angesprochen worden waren. Je nach der Art der Darstellung weisen diese Konstanten große Unterschiede auf. Dies allein beweist die Schwierigkeit, eines der Isomeren ohne Beimengung der anderen Form zu erhalten. O. Miller³⁾ erhielt die *cis*- und *trans*-*o*-Dimethyl-cyclohexane in reinem Zustand. Die Reinheit der Präparate wurde von O. Miller und L. Piaux⁴⁾ an Hand ihrer Raman-Spektren und von O. Miller und J. Lecompte⁵⁾ durch Untersuchung der infraroten Absorptions-Spektren bestätigt. Nach Miller kommen der *trans*-Form folgende Konstanten zu: Sdp.₇₆₀ 123.70 ± 0.06°; d_4^{20} 0.77601 ± 5.10⁻⁵.

Die *cis*-Form soll folgende Konstanten aufweisen: Sdp.₇₆₀ 130.04 ± 0.02°; d_4^{20} 0.79625 ± 5.10⁻⁵.

Das von mir erhaltene *trans*-*o*-Dimethyl-cyclohexan besitzt Konstanten, die sich von denen des Millerschen Kohlenwasserstoffs etwas unterscheiden; es ist möglich, daß eine geringe Beimengung der *cis*-Form in dem Präparat enthalten war. Es wurde aber nicht weiter gereinigt, denn für unsere Untersuchung hatte dieser Umstand keine große Bedeutung.

trans-*o*-Dimethyl-cyclohexan, das die oben von mir angeführten Konstanten besaß, wurde in schwachem Wasserstoffstrom bei 50—70° mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen in der Min. über einen 25-proz. Osmium-Katalysator (Osmium + Asbest) geleitet. Es wurden also diejenigen Versuchsbedingungen gewählt, bei denen sich über Osmium-Katalysatoren die *cis*-Formen der Dimethyl-cyclohexane bilden.

²⁾ l. c.

³⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **41**, 217—227 [1932]; **42**, 238—242 [1933].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 412 [1933].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 812 [1934].

Das erhaltene Produkt wurde über Natrium destilliert; bei 739 mm wurden folgende 2 Fraktionen erhalten:

Sdp. beobachtet	Sdp. korr.	n_D^{20}	d_4^{20}
1) 122—123°	123.05—124.05°	1.4308	0.7803
2) 123—124°	124.05—125.05°	1.4310	0.7820

Die Konstanten des Katalysats hatten sich kaum verändert; es konnte wenigstens keine Erhöhung dieser Werte festgestellt werden, die man als Zeichen einer Umlagerung der *trans*-Form in die *cis*-Form ansehen könnte. Unter den gegebenen Verhältnissen (Katalysator Os + Asbest, t 50—60°) ist also die *trans*-Form stabil und geht nicht in die *cis*-Form über.

p- und *m*-Dimethyl-cyclohexan wurden auf die gleiche Weise untersucht.

p-Dimethyl-cyclohexan wurde aus *p*-Xylol dargestellt. Das von mir verwendete *p*-Xylol (Kahlbaum) zeigte folgende Konstanten: Sdp._{746,1} 137° bis 137.4°, $n_D^{20} = 1.4968$, $d_4^{20} = 0.8604$. Die Reduktion wurde mit demselben Nickel-Katalysator und unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde das Präparat 2-mal über Nickel geleitet, denn wie schon oben betont, wird die *cis*-Form unter dem Einfluß des Nickels in die *trans*-Form umgelagert. Wenn im Katalysat noch Spuren der *cis*-Form enthalten sein sollten, müßten diese bei wiederholtem Überleiten über den Katalysator in die *trans*-Form übergehen. Das Reaktionsprodukt wurde mit rauchender Schwefelsäure (7% SO₃) bearbeitet, gründlich gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Es wies folgende Konstanten auf: Sdp._{758,5} 120—120.6° (120.07—120.67° bei 760 mm), $n_D^{20} 1.4248$; $d_4^{20.5} 0.7672$.

Für das *trans*-Isomere des *p*-Dimethyl-cyclohexans gibt O. Miller⁶⁾ folgende Konstanten: Sdp.₇₆₀ 119.63, $d_4^{20} = 0.76264$.

Nach Leiten des Präparats über Osmium in schwachem Wasserstoffstrom bei 50—70° blieben die Konstanten unverändert, nämlich: Sdp._{739,1} 119.15° bis 120.2° oder 120.19—121.24° bei 760 mm; $n_D^{20} 1.4248$ und $d_4^{20} 0.7671$.

Die Aktivität des Osmium-Katalysators wurde vor und nach dem Versuch bei gleicher Temperatur (50—70°) kontrolliert. Auch bei *p*-Dimethyl-cyclohexan läßt sich unter Einwirkung von Osmium-Katalysator keine Umlagerung der *trans*-Form in die *cis*-Form beobachten.

Wie in unserer oben angeführten Arbeit vermerkt, ist es uns in keinem Fall der katalytischen Hydrierung des *m*-Xylols gelungen, die einzelnen stereoisomeren Formen des *m*-Dimethyl-cyclohexans zu isolieren; es wurde immer ein Gemisch von beiden Isomeren in fast gleichem Mengenverhältnis erhalten. Es war aber dennoch interessant, den Einfluß des Osmium-Katalysators auf dieses Gemisch zu untersuchen.

Vor kurzem gelang es O. Miller⁷⁾, die *cis*- und *trans*-Isomeren des 1.3-Dimethyl-cyclohexans zu isolieren. Bei sorgfältiger Destillation von 1150 g des bei der Hydrierung von *m*-Xylol gewonnenen Katalysats bekam er 35.8 g des *cis*-Isomeren, das folgende Konstanten besaß: Sdp.₇₆₀ 124.9°; $d_4^{20} = 0.78348$.

Für das *trans*-Isomere des *m*-Dimethyl-cyclohexans sind nach Miller folgende Konstanten charakteristisch: Sdp.₇₆₀ 120.40°; $d_4^{20} = 0.76628$.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 44, 513—522 [1935].

⁷⁾ l. c.

Das für die Versuche verwendete Präparat von *m*-Xylol (Kahlbaum) wies nach Fraktionierung folgende Konstanten auf: Sdp.₇₅₄ 138—139°, n_D^{20} 1.4961; $d_4^{20} = 0.8616$. *m*-Xylol wurde über Nickel hydriert, mit rauchender Schwefelsäure (7% SO₃) behandelt, gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Bei 748 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

Sdp. beobachtet	Sdp. korr.	Gewicht g	n_D^{20}	d_4^{20}
1) 119.4—120°	119.99—120.59°	1 g	1.4258	—
2) 120—121°	120.59—121.59°	25.5 g	1.4262	0.7706
3) 121—122°	121.59—122.59°	12.2 g	1.4270	0.7713
4) 122—123°	122.59—123.59°	1.9 g	—	—

Die 2. Fraktion (Sdp. 120.59—121.59° (korr.), $n_D^{20} = 1.4262$, $d_4^{20} = 0.7706$), die nach den Angaben von Miller in der Hauptsache aus der *trans*-Form besteht, wurde unter Innehaltung der gleichen Versuchsbedingungen wie oben über Osmium geleitet. Bei 739.9 mm Druck ging das ganze Kondensat bei 119—120.2° (120—121.2° bei 760 mm) über; n_D^{20} 1.4259, d_4^{20} 0.7701.

Das über Nickel gewonnene Hydrierungsprodukt des *m*-Xylols zeigt also beim Überleiten über Osmium-Katalysatoren keine Erhöhung der Konstanten und wird folglich nicht in die isomere *cis*-Form umgelagert.

Auf Grund dieser Befunde kann gefolgert werden, daß unter den gegebenen Bedingungen durch Osmium keine Verschiebung des Gleichgewichts, *cis*-Form \rightleftharpoons *trans*-Form, nach links erzielt werden kann. Der Osmium-Katalysator kann das Mengenverhältnis beider Formen in einer Mischung nicht verändern, woraus man schließen kann, daß unter den gegebenen Bedingungen die *trans*-Form der Dimethyl-cyclohexane stabil ist.

311. Paul Schorigin und N. N. Makarowa-Semljanskaja: Über die Einwirkung von metallischem Natrium auf Cellulose.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftl. Instituts für Kunstseide, Moskau.]

(Eingegangen am 30. Mai 1936.)

Man gewinnt bekanntlich die Natron-Cellulose praktisch ausschließlich durch Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose. Obgleich dieses Produkt überaus wichtig ist, gehen die Meinungen verschiedener Forscher bezüglich seiner Zusammensetzung und Konstitution, trotz zahlreicher und umfangreicher Untersuchungen¹⁾, weit auseinander. Die einen nehmen an, daß bei der Bildung der Natron-Cellulose eine wahre Austauschreaktion zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen der Cellulose und NaOH unter Alkoholat-Bildung stattfindet: Cell-OH + NaOH \rightleftharpoons Cell-ONa + H₂O.

Nach anderen Vorstellungen entstehen dabei nur Additionsverbindungen, Cell-OH, NaOH, oder die NaOH-Moleküle werden in das Krystallgitter

¹⁾ Um Raum zu sparen, werden hier die zahlreichen diesbezügl. Literaturangaben nicht angeführt, vergl. dazu z. B. K. Hess, Die Chemie der Cellulose (Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1928), S. 271—288, H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose (J. Springer, Berlin 1932), S. 209—232.