

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 3. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 461 – 652 — 8. März

81. A. Skita und Rudolf Rößler: 1.3-Diamino-cyclohexan.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]
(Eingegangen am 19. Januar 1939.)

In einer Arbeit über die Methyl- und Äthylester der stereomeren Hexahydro-isophthalsäuren¹⁾ haben wir an dem Beispiel eines disubstituierten Cyclohexans, das im Gegensatz zu der Regel von Auwers²⁾ in der *cis*-Modifikation kleinere Werte in Dichte und Brechungsindex, als in der *trans*-Modifikation zeigt, die Konfigurationsbestimmung durch die Ermittlung der Verbrennungswärmen und der Dipolmomente ergänzt.

Um noch Fälle ähnlicher Art kennenzulernen, haben wir versucht, ausgehend von den *cis*- und *trans*-Methylestern der Hexahydro-isophthalsäure, auf dem Wege der Überführung der Carboxyl- in die Aminogruppe nach Th. Curtius³⁾ zu den korrespondierenden stereomeren *cis*- und *trans*-1.3-Diamino-cyclohexanen zu gelangen.

Bisher war bloß eine Modifikation dieser Base bekannt. Diese hat G. Merling⁴⁾ durch die Reduktion des Dioxims des Dihydro-resorcins mit Natriumamalgam dargestellt. Es war dasselbe Diamin, das etwa 25 Jahre später auch durch die Reduktion des *m*-Nitranilins⁵⁾ auf katalytischem Wege erhalten wurde. In beiden Fällen konnte das Auftreten einer zweiten Modifikation nicht beobachtet werden, so daß man über die Konfiguration dieser Base bisher noch nichts aussagen konnte.

Die Umwandlung des Dimethylesters der Hexahydro-isophthalsäure in das Dihydrazid und in das Diazid vollzieht sich in einiger Entfernung von den beiden Ringkohlenstoffatomen, an denen sich die Substituenten in *cis*- bzw. *trans*-Stellung befinden; bei diesen Reaktionen war daher eine Umlagerung der sterischen Eigenart des Ausgangsmaterials nicht zu erwarten. Bei der Durchführung des Curtius'schen Abbaus des *cis*-Hexahydro-isophthalsäure-dimethylesters wurde auch ein Di-hydrazid und aus diesem ein Di-azid erhalten, die sich — besonders durch ihre Schmelzpunkte — von dem Dihydrazid und dem Diazid unterscheiden, welche bei dem Abbau des isomeren *trans*-Hexahydro-isophthalsäure-dimethylesters erhalten wurden.

¹⁾ B. **72**, 265 [1939].

²⁾ A. **410**, 278 [1915]; **419**, 92 [1919]; **420**, 89 [1919]; B. **57**, 437 [1924].

³⁾ B. **27**, 781 [1894]; B. **29**, 1166 [1896]; Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 297, 401, 419 1901.

⁴⁾ A. **278**, 36 [1893].

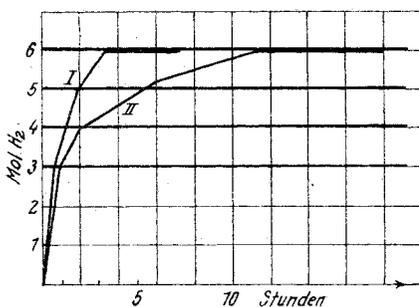
⁵⁾ A. Skita u. W. Berendt, B. **52**, 1519 [1919]

Im Gegensatz dazu vollzieht sich die Umwandlung des Diazids in das Diurethan gerade an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen, an denen die Substituenten in *cis*- bzw. in *trans*-Stellung zueinander verknüpft sind. Aus dem Diazid der *cis*-Hexahydro-isophthalsäure konnte, wie auch aus dem Azid der *trans*-Modifikation nur dasselbe Urethan erhalten werden. Aus den Mutterlaugen, die genau untersucht wurden, konnte nur noch eine geringe Menge eines Stoffes isoliert werden, der sich aber nicht als stereomeres Urethan erwies. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $(C_8H_{11}O_2N)_x$ zu. Mit der Aufklärung dieser Substanz sind wir noch beschäftigt.

Durch Verseifung des Urethans mit konz. Salzsäure wurde das salzsaure 1.3-Diamino-cyclohexan gewonnen. Die freigemachte Base siedet einheitlich bei 198° und zeigte auch sonst in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten die zuerst von G. Merling beschriebenen Eigenschaften⁴). Neben dem Actat konnte ein Pikrat gewonnen werden, aus welchem wieder die Base mit dem gleichen Siedepunkt erhalten wurde. Es liegt also eine einheitliche Substanz vor.

Es war also in dem Augenblick, in welchem die Reaktion bei der Umwandlung des Azids zum Urethan an das asymmetrische Kohlenstoffatom herantrat, bei der einen Azid-Modifikation eine Waldensche Umkehrung eingetreten, und zwar eine vollkommene, weil im anderen Falle sonst wenigstens eine geringe Menge eines isomeren Urethans hätte gefunden werden müssen.

Da man auf dem soeben beschriebenen Wege beide isomeren 1.3-Diamino-cyclohexane, die theoretisch möglich sind, nicht erhalten kann, wurde dies auf einem anderen Wege versucht, nämlich unter Zugrundelegung der katalytischen Hydrierung des *m*-Nitranilins. Bei dieser Reaktion sollte ein für diese Reaktion bereits gebrauchter Katalysator zu weiteren Hydrierungen verwendet werden, um auf diese Weise die Hydrierungsgeschwindigkeit bei der Bildung des Diamins zu verringern.



Abbild. 1.
Hydrierungsverlauf von *m*-Nitranilin: I mit frischem, II mit gebrauchtem Katalysator.

Die Hydrierung geht mit frischem aktiven Katalysator sehr schnell bis zu dem bereits beschriebenen 1.3-Diamino-cyclohexan. Je öfter der Katalysator zur Hydrierung gebraucht wurde, um so länger dauert die Hydrierung. Die nebenstehenden Kurven zeigen einerseits den Verlauf bei frischem aktiven Katalysator (Kurve I) und andererseits den Verlauf der Hydrierung bei einem häufig gebrauchten und daher weniger aktiven Katalysator (Kurve II). Bei geschwächtem Katalysator konnte man den Ansatz nach Aufnahme von 3 Mol. Wasser-

stoff unterbrechen, wobei quantitativ *m*-Phenylendiamin gewonnen werden konnte; dagegen gelang es bisher nicht, bei einer Wasserstoffaufnahme entsprechend einem di- oder tetra-hydrierten *m*-Phenylendiamin ein solches Zwischenprodukt zu isolieren.

Die aus dem *m*-Nitranilin nach Aufnahme von 6 Mol. Wasserstoff erhaltene Base wurde in das Pikrat umgewandelt, das denselben Zersetzungspunkt zeigte, wie das Pikrat, welches aus der Base nach dem Curtiusschen Abbau erhalten worden war, nämlich 265°. Die aus dem Pikrat zurückgewonnene Base zeigte ebenfalls den früher beobachteten Sdp. 198°. Dieses 1.3-Diamino-cyclohexan ist eine Flüssigkeit von sehr starkem basischen Geruch, die an der Luft sehr rasch Kohlensäure anzieht und außerordentlich wasserlöslich ist. Die Wasserlöslichkeit ist so groß, daß man die Base aus ihrer ätherischen Lösung mit Wasser ausschütteln kann.

Bei den Versuchen, zu denen ein durch häufigen Gebrauch inaktiverter, also teilweise vergifteter Katalysator verwendet wurde, konnte aus der Mutterlauge der Hauptpikratmenge noch eine geringe Menge eines zweiten Pikrats gewonnen werden, das nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol den Zers.-Pkt 254° zeigt, der also 10—11° tiefer liegt, als der Schmelzpunkt des Pikrats der Hauptmenge, welches dieselben Analysenzahlen liefert. Die nach der Aufspaltung dieses Pikrats erhaltene Base siedet um 4° höher, also bei 202°. Der Mischschmelzpunkt aus beiden Pikraten gibt eine Schmelzpunktsdepression von 6°.

Bei der Hydrierung des *m*-Nitranilins mit wenig aktivem Katalysator wurde ein Basengemisch erhalten, das, wie die Analysen zeigen, aus 2 isomeren Diamino-cyclohexanen besteht.

Zusammenfassend kann demnach festgestellt werden: Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich hier bei der aus dem Pikrat mit höherem Schmelzpunkt gewonnene Base um die energiereichere *cis*-Modifikation, da sich diese Base bei der größeren Hydrierungsgeschwindigkeit ausschließlich gebildet hat.

Weitere Untersuchungen müssen ergeben, ob das Pikrat mit dem niedrigeren Zersetzungspunkt, das der höher siedenden Base entspricht, einheitlich ist, oder ob hier ein Eutektikum der stereomeren Pikrate vorliegt. Erst wenn auch die aus diesem Pikrat gewonnene, höher siedende Base als einheitliches 1.3-Diamino-cyclohexan erkannt worden ist, kann durch Bestimmung der physikalischen Konstanten die endgültige Zuordnung der beiden stereomeren 1.3-Diamino-cyclohexane getroffen werden.

Beschreibung der Versuche ⁶⁾.

I. 1.3-Diamino-cyclohexan aus den stereomeren Methylestern der Hexahydro-isophthalsäure.

1) *cis*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3).

20 g (0.1 Mol) Hexahydro-isophthalsäure-methylester vom Sdp₂₀ 148°, dargestellt aus dem Silbersalz der reinen *cis*-Hexahydro-isophthalsäure und Methyljodid, wurden mit 20 g (0.4 Mol) Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 1 Stde. erstarrte der Kolbeninhalt zu einer weißen Masse. Es wurden 100 cm Alkohol hinzugegeben und weitere 3 Stdn. gekocht. Das *cis*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3) wurde aus 60-proz. Alkohol umgelöst. Ausb. 18.5 g (92.5% d. Th.) vom Schmp. 265° (Zers.).

0.0126 g Sbst.: 0.0222 g CO₂, 0.0090 g H₂O. — 1.742 mg Sbst.: 0.420 ccm N (21°, 765 mm).

C₈H₁₆O₂N₄ (200). Ber. C 48.00, H 8.00, N 28.00. Gef. C 48.05, H 7.99, N 28.18.

⁶⁾ vergl. auch Rudolf Rößler: Stereomerie 1.3-disubstituierter Cyclohexane. Dissertat. Hannover 1938.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Kondensationsprodukt mit Aceton hergestellt.

1 g *cis*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3) vom Schmp. 265° wurde mit überschüss. Aceton gekocht. Der weiße flockige Niederschlag, der sich nach dem Erkalten aus der Lösung ausschied, wurde aus einem Aceton-Alkohol-Gemisch umgelöst. Die Ausbeute an dem *cis*-Hexahydro-phenylen-diisopropyliden-hydrazid-(1.3) betrug 90%. Schmp. 239°.

3.449 mg Sbst.: 7.605 mg CO₂, 2.577 mg H₂O. — 1.375 mg Sbst.: 0.244 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₄H₂₄O₂N₄ (280.21). Ber. C 59.69, H 8.62, N 20.00. Gef. C 60.14, H 8.36, N 20.38.

2) *trans*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3).

20 g (0.1 Mol) Hexahydro-isophthalsäure-dimethylester Sdp.₂₀ 139°, dargestellt aus dem Silbersalz der reinen *trans*-Hexahydro-isophthalsäure und Methyljodid, wurden mit 20 g (0.4 Mol) Hydrazinhydrat am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Am besten ließ man den Ester in die heiße Hydrazinhydratlösung in kleinen Portionen eintropfen. Mit der Zugabe der jeweils nächsten Portion wartete man so lange, bis die Öltropfen des Esters verschwunden waren. Es schied sich kein Niederschlag ab, da das *trans*-Dihydrazid in dem verdünnten Alkohol, der sich bei der Reaktion bildet, leicht löslich ist. Nach etwa 4 Stdn. war aller Ester umgesetzt und eine vollkommen homogene Flüssigkeit entstanden. Dieses Reaktionsprodukt wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali vollkommen eingetrocknet. Die glasartige Masse verwandelte sich beim Verreiben mit absol. Alkohol allmählich in einen Krystallbrei. Die Krystalle wurden mit absol. Alkohol und Äther gewaschen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol schmilzt das *trans*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3) bei 130°.

3.417 mg Sbst.: 6.056 mg CO₂, 2.545 mg H₂O. — 1.482 mg Sbst.: 0.358 ccm N (22°, 765 mm).

C₈H₁₆O₂N₄ (200). Ber. C 48.00, H 8.00, N 28.00. Gef. C 48.34, H 8.33, N 28.13.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Kondensationsprodukt mit Aceton hergestellt.

2 g *trans*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3) vom Schmp. 130° wurden in 20 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und mit 5 ccm Aceton am Rückflußkühler 20 Min. gekocht. Nach dem Erkalten fiel beim Anreiben ein feiner weißer Niederschlag aus. Das *trans*-Hexahydro-phenylen-diisopropyliden-hydrazid-(1.3) schmilzt bei 211°.

5.932 mg Sbst.: 13.100 mg CO₂, 4.677 mg H₂O. — 3.464 mg Sbst.: 0.609 ccm N (22°, 757 mm).

C₁₄H₂₄O₂N₄ (280.21). Ber. C 59.96, H 8.62, N 20.00. Gef. C 60.23, H 8.82, N 20.26.

3) *cis*- und *trans*-Dihydrazid aus dem Gemisch der Methylester der Hexahydro-isophthalsäure.

20 g (0.1 Mol) des Gemisches der stereomeren Hexahydro-isophthalsäure-dimethylester, wie es bei der Hydrierung anfällt, wurden wie beschrieben mit 20 g (0.4 Mol) Hydrazinhydrat umgesetzt. Unter Zugrundelegung der Dipolmomente für die reine *cis*- und *trans*-Modifikation der Methylester der Hexahydro-isophthalsäure ergab sich, daß das Gemisch aus 74% der *cis*- und aus 26% der *trans*-Modifikation bestand.

Nach beendeter Reaktion wurde zunächst das *cis*-Dihydrazid aus verd. Alkohol gewonnen, die Mutterlaugen wurden eingeeengt und im Vakuum-exsiccator völlig eingetrocknet. Der Rückstand wurde mit absol. Alkohol ausgekocht. Das in absol. Alkohol schwer lösliche *cis*-Dihydrazid blieb zurück. Die nach dem Erkalten aus dem absol. Alkohol auskrystallisierende *trans*-Modifikation konnte dann weiter aus absol. Alkohol gereinigt werden. Es wurden erhalten:

13 g *cis*-Dihydrazid Schmp. 265°, 4 g *trans*-Dihydrazid Schmp. 128—130°.

Die Summe von 17 g entspricht einer Ausb. von 85%. Auf die Gesamt-auswar ge von 17 g entfallen für die *cis*-Form 76.5%, auf die *trans*-Form 23.5%. Die Übereinstimmung mit den aus den Dipolmomentmessungen gefundenen Werten beim Dimethylester (74% *cis*- und 26% *trans*-Modifikation) ist also ganz gut.

4) Hexahydro-phenylen-diurethan-(1.3).

a) Aus *cis*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3): 10 g *cis*-Dihydrazid, Schmp. 265° wurden in 500 ccm Wasser warm gelöst. Nach dem Erkalten wurde eine konz. Lösung von 8 g Natriumnitrit hinzugegeben. Diese Mischung wurde in Eis gesetzt. Unter gutem Umrühren ließ man bei etwa + 5° so lange verd. Salzsäure zutropfen, bis Kaliumjodid-Stärkepapier gebläut wurde. Das Hexahydro-phenylen-diazid-(1.3) schied sich während der Reaktion als krystalliner Niederschlag ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde er in Äther aufgenommen und die Lösung noch mehrmals ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet. Das *cis*-Hexahydro-phenylen-diazid-(1.3) ist explosiv. Bei der Weiterverarbeitung auf das Hexahydro-phenylen-diurethan-(1.3) wurde daher auf die Isolierung dieses Körpers verzichtet.

Die getrocknete ätherische Diazid-Lösung wurde im Claisen-Kolben mit 100 ccm absol. Alkohol versetzt. Im Vak. wurde der Äther abgedampft und dann bei allmählich steigender Temperatur das Diazid mit dem absol. Alkohol zur Reaktion gebracht. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Der überschüss. Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Ausb. 8 g Roh-Urethan vom Schmp. 142° bis 146° (62% d. Th.).

Nach mehrmaligem Umlösen aus 50-proz. Alkohol schmolz das Hexahydro-phenylen-diurethan-(1.3) bei 149.5°.

0.0203 g Sbst.: 0.0417 g CO₂, 0.0157 g H₂O. — 3.035 mg Sbst.: 0.291 ccm N (21°, 743 mm).

C₁₂H₂₂O₄N₂ (258.16). Ber. C 55.78, H 8.58, N 10.85. Gef. C 56.02, H 8.65, N 10.88.

b) Aus *trans*-Hexahydro-phenylen-dihydrazid-(1.3): 5 g *trans*-Dihydrazid, hergestellt aus dem reinen Dimethylester der *trans*-Hexahydro-isophthalsäure, wurden in 200 ccm Wasser gelöst. Das *trans*-Dihydrazid löst sich im Gegensatz zu einem *cis*-Isomeren leicht in Wasser. Das Ganze wurde, wie oben beschrieben, mit salpetriger Säure bei etwa + 5° bis zur Bläuung von Kaliumjodid-Stärkepapier behandelt. Das Diazid, das sich hierbei abschied, war ölig und wurde auch nach längerem Stehenlassen in der Kälte nicht fest. Auf die Isolierung des *trans*-Diazids mußte wegen der leichten Zersetzlichkeit verzichtet werden. Der ätherische Auszug wurde

sonst, wie oben beschrieben, auf das Diurethan weiter verarbeitet. Das erhaltene Roh-Urethan zeigte schon nach einmaligem Umlösen aus 50-proz. Alkohol den konstanten Schmp. 149.5° Ausb. 5.1 g (79% d. Th.). Dieses aus dem *trans*-Hexahydrophenylen-dihydrazid-(1,3) erhaltene Urethan erwies sich als identisch mit dem aus dem *cis*-Dihydrazid erhaltenen.

Über die Substanz $(C_8H_{11}O_2N)_x$ kann noch berichtet werden, daß die Mutterlaugen von einigen Versuchen gesammelt wurden und auf etwa noch vorhandenes isomeres, Hexahydrophenylen-diurethan untersucht wurden. Sie wurden zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten neben etwas Diurethan vom Schmp. 149.5° etwa 2 g dicke Prismen aus. Aus 20-proz. Alkohol umgelöst, zeigten sie den Schmp. 190°. Die Substanz ließ sich sublimieren; das Sublimat hatte den Schmelzpunkt nicht mehr geändert.

3.933 mg Sbst.: 9.233 mg CO₂, 2.585 mg H₂O. — 2.743 mg Sbst.: 0.230 ccm N (23°, 748 mm).

Für Diurethan Ber. C 55.78, H 8.58, N 10.85.

$(C_8H_{11}ON_2)_x$. Ber. C 62.72, H 7.23, N 9.15. Gef. C 63.07, H 7.24, N 9.52.

Nach der Analyse lag also nicht das gesuchte isomere Diurethan vor, sondern ein Stoff mit der annähernden Zusammensetzung $(C_8H_{11}O_2N)_x$.

5) 1,3-Diamino-cyclohexan aus Hexahydrophenylen-diurethan-(1,3).

10 g des, wie unter 4) beschriebenen, dargestellten Urethans wurden in Bombenrohren mit je 10 ccm konz. Salzsäure durch 6—8-stdg. Erwärmen auf 100—120° verseift. Das salzsaure Salz des 1,3-Diamino-cyclohexans schied sich nach dem Erkalten in langen Nadeln aus. Ausb. 7.2 g, also annähernd quantitativ.

4.085 mg Sbst.: 5.795 mg CO₂, 3.050 mg H₂O. — 3.570 mg Sbst.: 0.463 ccm N (22°, 763 mm). — 4.412 mg Sbst.: 6.804 mg AgCl.

$C_8H_{16}N_2Cl$. Ber. C 38.60, H 8.55, N 15.00, Cl 37.90.

Gef. „ 38.72, „ 8.36, „ 15.07, „ 38.15.

Freie Base: Da die freie Base in Gegenwart von Wasser in Äther schwer löslich ist, wurde nach folgendem Verfahren gearbeitet.

18.1 g salzsaures 1,3-Diamino-cyclohexan wurden mit 36.2 g reiner wasserfreier Soda fein verrieben und mit 200 ccm absol. Alkohol 1 Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurden 50 g CaO hinzugegeben und nach der Destillation der Hauptmenge des Alkohols der Rückstand mit Essigester und etwas Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde die freie Base destilliert. Ausb. 10 g (93% d. Th.). Die Base vom Sdp.₇₆₀ 198° ist ein schwach gelbliches dickes Öl, raucht schwach an der Luft und verbindet sich mit der Kohlensäure der Luft zu einem weißen Carbonat.

Das Pikrat schmilzt, aus verd. Alkohol krystallisiert, bei 265°.

4.680 mg Sbst.: 6.530 mg CO₂, 1.380 mg H₂O. — 3.910 mg Sbst.: 0.663 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{18}H_{20}O_{14}N_8$ (572.21). Ber. C 37.75, H 3.52, N 19.59. Gef. C 38.05, H 3.30, N 19.70.

II. 1,3-Diamino-cyclohexan durch Hydrierung von *m*-Nitranilin.

1) *m*-Phenylendiamin aus *m*-Nitranilin.

Nach A. Skita und W. Behrendt⁵⁾ wurden 14 g *m*-Nitranilin in 40 ccm konz. Salzsäure, 120 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser gelöst und mit 7 g Platin in Form von Platin-Bariumsulfat-Katalysator bei Zimmertemperatur und 3 atü mit Wasserstoff behandelt, wobei namentlich bei frischem Katalysator eine rasche Wasserstoffaufnahme auch bei der Kernhydrierung erfolgt. Verwendet man einen etwa 12-mal gebrauchten Katalysator, so waren erst nach 45 Min. 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen und die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme war stark abgeflaut. Die Reduktion verlief bis hierher exotherm, so daß die Temperatur der Flüssigkeit auf 50—60° stieg. Die Hydrierung wurde abgebrochen, die Flüssigkeit vom Katalysator filtriert und dieser mit verd. Salzsäure ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden im Vak. eingeengt, wobei 16.5 g (90% d. Th.) salzsaures *m*-Phenylendiamin erhalten wurden. Die aus dem Hydrochlorid, wie vorstehend beschrieben, erhaltene Base vom Sdp. 282—284° erstarrte in der Vorlage zu langen Nadeln vom Schmp. 63—64°. Das Pikrat dieser Base schmolz, aus Alkohol krystallisiert, bei 182°.

2) 1,3-Diamino-cyclohexan aus *m*-Nitranilin.

Wird obiger Ansatz von 14 g *m*-Nitranilin nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 60° unter gleichen Bedingungen hydriert, so werden innerhalb 12 Stdn. 14.2 l Wasserstoff aufgenommen, falls der Katalysator wenig aktiv ist, z. B. durch oftmaligen Gebrauch bei der Hydrierung teilweise vergiftet ist. Verwendet man hingegen frisch bereiteten, noch ungebrauchten Katalysator, so ist die Hydrierung bereits in etwa 3 Stdn. beendet (s. die Kurven).

Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde vom Katalysator filtriert, der mehrmals mit verd. Salzsäure und dann mit Alkohol ausgekocht wurde. Die vereinigten Filtrate wurden im Vak. zur Trockne gedampft, das zurückgebliebene salzsaure Salz mit absol. Alkohol ausgekocht, filtriert und mit absol. Äther gewaschen. Aus diesem salzsauren Salz wurde die freie Base, wie früher beschrieben, hergestellt. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Soda und absol. Alkohol trat starke Ammoniak-Entwicklung auf.

Die alkalische Lösung wurde, wie vorher beschrieben, vom anorganischen Rückstand getrennt. Nach dem Abdampfen des Alkohol-Essigestergemisches blieb ein brauner, schmieriger Rückstand zurück, dessen Hauptmenge bei 190—210° siedete. Im Gegensatz zu der aus dem Urethan gewonnenen Base, die nur schwach basisch roch, zeigte dieses Destillat einen starken pyridinartigen Geruch. Die Ausbeute betrug in den besten Fällen 5) —60% d. Theorie.

Mit Pikrinsäure wurde das Pikrat erhalten, das, aus Alkohol krystallisiert, bei 265° (Zers.) schmilzt. Auch die Analyse bestätigte die Identität mit dem Pikrat, das aus der Base vom Sdp. 198° hergestellt worden war. Diese Base wurde auch, wie früher beschrieben, aus dem Pikrat erhalten.

Ein isomeres 1,3-Diamino-cyclohexan: Aus den gesammelten Mutterlaugen vom Umlösen des Pikrats konnten 1.4 g eines weiteren in feinen Nadeln krystallisierten Pikrates gewonnen werden. Aus 50-proz. Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 254° (Zers.).

6.305 mg Sbst.: 8.790 mg CO₂, 1.990 mg H₂O. — 5.520 mg Sbst.: 0.963 ccm N (22°, 746 mm).

C₁₈H₂₀O₁₄N₈ (572.21). Ber. C 37.75, H 3.52, N 19.59. Gef. C 38.02, H 3.53, N 19.82.

10 g aus mehreren Ansätzen gesammeltes Pikrat vom Zers.-Pkt. 254⁰ wurden mit 100 ccm verd. Salzsäure und 200 ccm Wasser erhitzt, bis alles gelöst war. Nach dem Erkalten und weiteren Eindampfen wurden zunächst 7.7 g Pikrinsäure (96% d. Th.) zurückerhalten. Nach dem Eintrocknen der restlichen Mutterlaugen wurden 3.0 g salzsaures 1.3-Diamino-cyclohexan erhalten, das zur restlosen Beseitigung der letzten anhaftenden Pikrinsäurereste mehrmals mit absol. Alkohol gewaschen wurde. Aus diesem Salz wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren die freie Base in 93-proz. Ausbeute gewonnen. Sie siedet bei 202—204⁰. Aus ihr konnte wieder das Pikrat vom Zers.-Pkt. 254⁰ gewonnen werden.

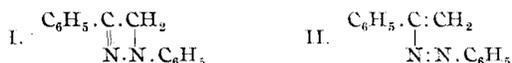
Der Mischschmelzpunkt des Pikrats vom Zers.-Pkt. 254⁰ mit dem Pikrat vom Zers.-Pkt. 265⁰ lag bei 248⁰.

82. Sven Bodforss: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf ω -Halogenketone. II. Mitteil. über „Tetraphenyltetracarbazon“.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Lund.]

(Eingegangen am 20. Januar 1939.)

Bei der Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf Phenylhydrazin in kalter Alkohol-Lösung entsteht nach Heß¹⁾ eine intensiv gelbe Verbindung, der nach dem Entdecker Formel I zukommt. Nach Bender²⁾ kann die Konstitution am besten mit Formel II wiedergegeben werden.



Eine andere Konstitutionsmöglichkeit wurde von Culmann³⁾ vorgeschlagen.

Nach einer früheren ausführlichen Untersuchung⁴⁾ kam ich zu dem Ergebnis, daß Formel I am wahrscheinlichsten wäre. Gegen alle anderen diskutierten Formelkonstruktionen konnten schwerwiegende Bedenken gehoben werden.

Es galt vor allem zwischen Formel I und II zu entscheiden. Eine solche Entscheidung glaubte ich darin gefunden zu haben, daß das aus ω -Brom-acetophenon und *p*-Brom-phenylhydrazin dargestellte *p*-Brom-Derivat ganz verschieden war von dem Oxydationsprodukt des Acetophenon-*p*-brom-phenylhydrazons, das nach Freer die *p*-Brom-Verbindung von II sein sollte. Nun haben aber Busch und Dietz⁵⁾ gezeigt, daß dieses Oxydationsprodukt kein Azoderivat, sondern ein „Peroxyd“ des Hydrazons ist, wodurch meine Schlußfolgerung hinfällig geworden ist.

Da ein Körper der Konstitution I als Vertreter einer kaum bearbeiteten Klasse von Heteroverbindungen von großem Interesse ist, habe ich das Problem noch einmal durchgearbeitet. Mit seiner glänzenden orangegelben Farbe gehört das Carbazon zu den schönsten organischen Verbindungen.

¹⁾ A. **232**, 234 [1886].

²⁾ B. **20**, 2747 [1887]; **21**, 2496 [1888].

³⁾ A. **258**, 235 [1890].

⁴⁾ B. **52**, 1762 [1919].

⁵⁾ B. **47**, 2479 [1914].