

Meßergebnisse.

Tafel 1. Dehydrierung von *d,l*-Alanin bei Gegenwart von *o*-Chinonen.

Katalysator	Mol. Katalysator	Verbr. cmm O ₂ nach 4 Stdn.
Naphthochinon-(1.2) (III)	10 ⁻⁶	250 ¹²⁾
1.2-Dioxy-naphthalin	10 ⁻⁶	310
Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)	10 ⁻⁶	99
Phenanthrenchinon-(1.2) (V)	10 ⁻⁶	91
Phenanthrenchinon-(3.4) (VII)	10 ⁻⁶	110
Phenanthrenchinon-(9.10) (IV)	10 ⁻⁶	19.7
Anthracenchinon-(1.2) (VI)	10 ⁻⁶	641

Tafel 2. Abspaltung von Dialkylaminen aus 1.3-Bis-dimethylamino-buten (A) und 1.3-Bis-diäthylamino-buten (B) bei Gegenwart von *o*-Chinonen.

Katalysator	Druckzunahme in mm Hg nach Min.					
	A			B		
	10	20	30	10	20	30
Naphthochinon-(1.2) (III)			10	8.5	20.0	29.0
Phenanthrenchinon-(1.2) (V)	4	6	7.5	18.5	37.0	52.0
Phenanthrenchinon-(3.4) (VII)			14	25	45	61
Phenanthrenchinon-(9.10) (IV)			1.5	4.5	12.5	24.5
2-Nitro-phenanthrenchinon-(9.10) (VIII) ¹³⁾	4	6	6.5	12.5	27.5	43.0
2.7-Dinitro-phenanthrenchinon-(9.10) (IX) ¹³⁾	6.2	11	15	20.5	41.5	60.0
2-Amino-phenanthrenchinon-(9.10) (XI) ¹³⁾		5	6.5	1.5	5.0	10.5
Anthracenchinon-(1.2) (VI)	6	7	8	7.5	14.0	20.5

59. Sigurd Olsen und Engel-Margarete Enkemeyer: Notiz über Hexahydrobenzhydrazid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 3. November 1947.)

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten wurde das Hexahydrobenzhydrazid gewonnen, das mit Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden und -chloriden gut kristallisierte Verbindungen lieferte. Der Curtius'sche Abbau führte zum Cyclohexylisocyanat¹⁾. Dieses wurde in verschiedene Derivate und in das Hexahydroacetamid übergeführt. Bei dem Versuch einer Isolierung des Hexahydrobenzazids wurde Hexahydrobenzamid erhalten.

Beschreibung der Versuche²⁾.

Hexahydrobenzhydrazid: Eine Mischung aus 106 g Hexahydrobenzoesäure-äthylester und 44 g Hydrazinhydrat wurde auf dem Wasserbad 8 Stdn. erhitzt. Der nach Kühlen mit Eiswasser entstandene Krystallbrei wurde vom Öl befreit und dieses nochmals mit 20 g Hydrazinhydrat erwärmt. Roh-Ausb. etwa 90 g; aus Alkohol Schmp. 158—159°.

$C_7H_{14}ON_2$ (142.2) Ber. C 59.12 H 9.92 N 19.70 Gef. C 59.27 H 9.82 N 19.54.

¹²⁾ Gegenüber dem früher (B. 75, 1488 [1942]) gefundenen Wert (142.2 cmm O₂) ergab sich mit frisch dargestelltem Naphthochinon-(1.2) jetzt eine deutlich raschere Sauerstoffaufnahme.

¹³⁾ Zur Dehydrierungswirkung dieser Verbindungen vgl. B. 75, 1488 [1942].

¹⁾ Vgl. die Darst. durch trockene Destillation von Dicyclohexyl-harnstoff mit Diphosphorpentoxyd nach A. Skita u. H. Rolfes, B. 53, 1243 usw. [1920].

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Curtius'scher Abbau³⁾: 45 g Hexahydrobenzhydrazid wurden mit 660 cm³ n HCl unter Erwärmen verrührt. Eine geringe Menge farbloser Substanz blieb ungelöst und wurde abfiltriert. Schmp. u. Misch-Schmp. mit *N.N'*(?)-Bis-hexahydrobenzoylhydrazin 281°. Das Filtrat kühlte man auf -3° ab und versetzte tropfenweise mit einer Lösung von 25 g Natriumnitrit in 150 cm³ Wasser. Es schieden sich zunächst farblose Flocken ab, von denen einige schnell herausgenommen und auf Ton gebracht wurde. Sie veränderten sich sehr bald unter Gasentwicklung (N₂O?) und Selbsterwärmung (nicht ganz eindeutig festgestellt) über einen glasig-schleimigen Zwischenzustand zu einer farblosen krystallinen Masse. Aus Benzol oder Wasser glimmerartige Blättchen; Schmp. und Misch-Schmp. mit Hexahydrobenzamid (dargestellt nach O. Ashan⁴⁾) 184—185°.

C₇H₁₃ON (127.2) Ber. C 66.10 H 10.30 N 11.01
Gef. C 66.15, 66.30 H 10.17, 10.27 N 10.91, 10.79.

Nachdem die gesamte Nitrit-Lösung zugefügt war (Höchsttemp. 12°), fielen die zuerst entstandenen krystallinen Flocken sehr bald zu einem Öl zusammen, das zum größten Teil zu Boden sank. Es wurde mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Durch zweimalige Destillation erhielt man das Cyclohexylisocyanat als eine farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 54° (Sdp.₇₄₈ 166°).

C₇H₁₁ON (125.2) Ber. C 67.16 H 8.86 N 11.19 Gef. C 67.31 H 8.64 N 10.88.

Cyclohexylurethan wurde aus dem Cyclohexylisocyanat nach A. Skita u. H. Rolfes¹⁾ dargestellt; Schmp. 58—59°.

C₉H₁₇O₂N (171.2) Ber. C 63.13 H 10.01 N 8.18 Gef. C 63.07 H 9.91 N 8.29.

Hexahydrosaligenin-bis-cyclohexylurethan: Hexahydrosaligenin wurde mit überschüss. Cyclohexylisocyanat in Benzol in der Hitze umgesetzt. Aus Äthanol wasserartige Krystalle vom Schmp. 168—169°.

C₂₁H₃₆O₄N₂ (380.5) Ber. C 66.28 H 9.54 N 7.36 Gef. C 66.15 H 9.76 N 7.68.

Cyclohexylharnstoff: 1 cm Cyclohexylisocyanat wurde mit 15 cm konz. Ammoniak-Lösung geschüttelt, wobei sich bald ein farbloser Stoff ausschied; aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 192—194°⁵⁾.

C₇H₁₄ON₂ (142.2) Ber. C 59.12 H 9.92 N 19.70 Gef. C 59.14 H 9.75 N 19.32.

Hexahydroacetanilid: 0.5 cm Cyclohexylisocyanat wurden mit der 4-fachen Gew.-Menge gepulvertem Kaliumhydroxyd trocken destilliert. Das Destillat (Sdp._{745.5} 102—104°) versetzte man mit überschüss. Essigsäureanhydrid (starke Erwärmung). Die Lösung wurde kurz aufgekocht und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, aus Benzin umkrystallisiert, schmolz bei 107—107.5°⁶⁾.

C₈H₁₅ON (141.2) Ber. C 68.03 H 10.71 N 9.92 Gef. C 68.41 H 10.91 N 9.51, 9.91.

Darstellung von Hexahydrobenzoyl-hydrazinen⁷⁾.

Verbindung	Darstellung aus Hexahydrobenzhydrazid	Umkryst. aus	Schmp.	Summenformel
<i>N</i> -Acetyl- <i>N'</i> (?)-hexahydrobenzoylhydrazin	durch Eindampfen mit überschüss. Essigsäureanhydrid	Äthanol	183°	C ₉ H ₁₆ O ₂ N ₂
<i>N</i> -Benzoyl- <i>N'</i> (?)-hexahydrobenzoylhydrazin	durch 2-stdg. Kochen mit Benzoylchlorid u. Benzol	„	189°	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₂
<i>N.N'</i> (?)-Bis-hexahydrobenzoylhydrazin	durch Erwärmen mit Hexahydrobenzoylchlorid u. Benzol	Amylalkohol	284—285°	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ N ₂

³⁾ Mitbearbeitet von Frl. Otti Pohl.

⁴⁾ A. 271, 264 [1892].

⁵⁾ Vergl. Skita u. Rolfes, B. 53, 1243 [1920], u. O. Wallach, A. 343, 46 [1905].

⁶⁾ Vergl. Skita u. Rolfes, B. 53, 1243 [1920].

⁷⁾ Die Verbindungen sind durch stimmende CH- und N-Analysen identifiziert.

Darstellung von Hexahydrobenzoyl-hydrazonen⁷⁾.

Aldehyd bzw. Keton	Darst. dch. 2-stdg. Erhitzen im Wasserbad mit Hexahydrobenzhydrazid	Umkryst. aus	Schmp.	Summenformel
Acetaldehyd	Lösgsm. Benzol	Äthanol	142°	C ₉ H ₁₆ ON ₂
Aceton	ohne Lösgsm.	Aceton	133—134°	C ₁₀ H ₁₈ ON ₂
Crotonaldehyd	ohne Lösgsm.	Äthanol	151°	C ₁₁ H ₁₈ ON ₂
Cyclohexanon	„	„	157°	C ₁₃ H ₂₂ ON ₂
Acetophenon	„	„	178°	C ₁₅ H ₂₀ ON ₂
Benzaldehyd	Lösgsm. Äthanol	„	165°	C ₁₄ H ₁₈ ON ₂
<i>p</i> -Oxy-benzaldehyd ..	„	„	225—226°	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₂
Salicylaldehyd	„	„	174—175°	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₂
Anisaldehyd	„	„	161—162°	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ N ₂
Piperonal	„	Amylalkohol	210°	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ N ₂