

leum«, welches im Vakuum bis auf einen geringen Rückstand mühe-los fraktioniert destilliert werden konnte. Dieses »Rohpetroleum« war frei von Fettsäuren sowie von Glyceriden und hatte auch den charakteristischen Geruch, welcher den höheren Fraktionen der bekannten natürlichen Petrole eigen ist. Auch die gasförmigen Produkte besaßen unverkennbar den Geruch von Petroleum-Kohlenwasserstoffen.

Das flüssige Rohprodukt sowie auch das im Vakuum destillierte Produkt erwiesen sich, im 25-mm-Rohr in Chloroformlösung geprüft, stark aktiv, und zwar waren sie rechtsdrehend, wie das Chaulmugraöl selbst.

Es ist somit erwiesen, daß optisch-aktive Fette, deren Aktivität ausschließlich durch die Konfiguration der Fettsäuren bedingt ist, optisch-aktives »Petroleum«, oder, vorsichtiger ausgedrückt, optisch-aktive Kohlenwasserstoffe liefern.

Es erscheint zweifellos, daß auch Hydnocarpusöl und Lukraboöl optisch-aktive Kohlenwasserstoffe liefern werden.

Die Untersuchung der Öle der Chaulmugragruppe, sowie auch anderer Öle, deren optische Aktivität in dem Drehungsvermögen ihrer Fettsäuren ihre Erklärung findet (Ricinusöl, Stillingiaöl), wird fortgesetzt. Gleichzeitig sollen auch »Petrole« aus Ölen und Fetten, die optisch-inaktiv sind, untersucht werden.

Ich behalte mir vor, die Resultate in ausführlicherer Form mitzuteilen, und bitte meine verehrten Fachgenossen, mir einige Zeit für die Versuche zu gönnen.

London, 71 Priory Road. N. W.

594. Carl Hell und Oscar Schaal: Über Hexahydroacetophenon, Dodekahydro-benzophenon, Dodekahydro-diphenyl und einige andere hydrierte Benzolderivate.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

Die Publikation J. v. Brauns¹⁾ über »Keton-Synthesen mit Hilfe von Dibrompentan« veranlaßt uns zu einer kurzen Bemerkung.

Wir sind schon einige Zeit damit beschäftigt, Hexahydroacetophenon in größerer Menge herzustellen, um damit alle die Reaktionen durchzuführen, deren ein Keton fähig ist; vor allem beabsichtigen wir aber auch, mit Hilfe der Grignardschen Reaktion zu terpenartigen Verbindungen zu gelangen.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3943 ff. [1907].

Hexahydro-acetophenon, $C_6H_{11}.CO.CH_3$.

Um diese Verbindung zu erhalten, haben wir eine Reihe von Herstellungsmöglichkeiten erprobt und sind zu dem Resultat gelangt, daß zu einer rationellen Darstellung dieses Ketons am einfachsten von dem nach der Methode von Sabatier und Senderens¹⁾ in so leichter Weise zugänglichen Cyclohexanol ausgegangen wird. Daraus erhält man durch Einwirkung eines geringen Überschusses von PJ_3 fast theoretische Mengen von Jodcyclohexan, das, wie Zelinsky²⁾ gezeigt hat, nach Grignard mit Magnesium in Äther reagiert. Die Organomagnesiumverbindung wird mit Acetaldehyd kondensiert und der so erhaltene sekundäre Alkohol $C_6H_{11}.CH(OH).CH_3$ mit Chromsäure in Eisessig zu Hexahydro-acetophenon oxydiert³⁾. Dabei werden ca. 50—60 % des Gewichts vom angewandten Cyclohexanol an Hexahydroacetophenon erhalten. Es ist eine stark riechende Flüssigkeit vom Sdp. 176—178° bei 740 mm Druck.

0.2290 g Sbst.: 0.6372 g CO_2 , 0.2283 g H_2O .

$C_6H_{11}.CO.CH_3$. Ber. C 76.19, H 11.1.

Gef. » 75.88, » 11.1.

Dieselbe Verbindung erhielten wir auch durch trockne Destillation von Bariumhexahydrobenzoat mit Bariumacetat. Nach mehrmaligem Fraktionieren destillierte die Hauptmenge von 176—179°.

0.2391 g Sbst.: 0.6671 g CO_2 , 0.2370 g H_2O .

$C_6H_{11}.CO.CH_3$. Ber. C 76.19, H 11.1.

Gef. » 76.12, » 11.1.

Im Gegensatz zu J. v. Braun⁴⁾ stellen wir fest, daß diese beiden, auf verschiedenen Wegen hergestellten Ketone eine Bisulfitverbindung lieferten.

Bei der trocknen Destillation der gemischten Bariumsalze erhielten wir als Nebenprodukt außer Aceton, Dodekahydro-benzophenon⁵⁾ als eine ölige Flüssigkeit vom Sdp. 158—161° bei 14 mm Druck.

0.1397 g Sbst.: 0.4093 g CO_2 , 0.1425 g H_2O .

$C_6H_{11}.CO.C_6H_{11}$. Ber. C 80.41, H 11.34.

Gef. » 79.94, » 11.08.

Wie Zelinsky⁶⁾ gezeigt hat, ist es zwar möglich, durch Einleiten von Kohlensäure in die absolut-ätherische Lösung von Cyclohexylmagnesiumjodid die Hexahydrobenzoesäure in guter Ausbeute zu er-

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 4, 360 f. [1905].

²⁾ Diese Berichte 35, 2688 [1902].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 29, 1049 [1903].

⁴⁾ loc. cit. 3948.

⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 752.

⁶⁾ loc. cit.

halten, doch liefert die trockne Destillation der Bariumsalze ziemlich wenig befriedigende Resultate.

Weitere Versuche zur Herstellung des Hexahydroacetophenons.

Die Synthese aus 1.5-Dibrompentan, die J. v. Braun¹⁾ im letzten Heft der Berichte veröffentlichte, haben wir bereits im Juni versucht. Da uns aber dann die bereits oben erwähnte Methode sehr gute Resultate lieferte, sind wir nicht weiter darauf eingegangen.

Die direkte Reduktion des Acetophenons vermittels Natrium in amyalkoholischer Lösung lieferte uns ein schmieriges, hochsiedendes, nicht weiter untersuchtes Reaktionsprodukt.

Ein Versuch, das Hexahydroacetophenon nach der Friedel-Craftsschen Ketonsynthese aus Cyclohexan und Acetylchlorid vermittels Aluminiumchlorid zu erhalten, ist ebenfalls negativ verlaufen.

Schließlich versuchten wir noch, durch Einwirkung von Acetonitril auf Cyclohexylmagnesiumjodid in absolut ätherischer Lösung und nachfolgendes Zersetzen mit Wasser und Salzsäure zu dem gewünschten Keton zu gelangen. Doch auch dieser Versuch war ohne Ergebnis.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Jodcyclohexan entstand nicht das erwartete Hexahydrobenzonnitril, dafür in reichlicher Menge Cyclohexen.

Herstellung von Cyclohexylhalogenid²⁾.

Orientierende Versuche über die Herstellung von Cyclohexylhalogenid aus Cyclohexanol lehrten, daß während durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid resp. PBr_5 auf Cyclohexanol nur ca. 50 % der Chlor- resp. Bromverbindung erhalten wurden, bei Verwendung von PJ_5 die Ausbeute an Jod-cyclohexan beinahe der theoretisch verlangten Menge entsprach.

Einwirkung von Cyclohexylhalogenid auf Magnesium bei Gegenwart von absolutem Äther.

Sämtliche drei Halogenide lieferten, sofern sie der Grignardschen Reaktion unterworfen wurden, außer der normalen Organomagnesiumverbindung Cyclohexen. Die Organomagnesiumverbindung bildet sich zu ca. 50—60 %. Selbst 70 % konnten wir beobachten, als wir 210 g Jodcyclohexan in einer Portion zur Reaktion brachten. Bei

¹⁾ loc. cit.

²⁾ P. Freundler und E. Dammond, Chem. Zentralbl. 1905, II, 1429.

Verwendung von letzterem Halogensubstitutionsprodukt bildet sich aber noch ein weiterer Kohlenwasserstoff, den Zelinsky¹⁾ bereits beobachtete, ohne ihn aber zu bestimmen. Wie wir nachweisen konnten, handelt es sich um ein Dodekahydro-diphenyl²⁾, $C_6H_{11}.C_6H_{11}$. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei niedrigerer Temperatur erstarzt, bei 4° schmilzt und bei 234° unter gewöhnlichem Druck siedet.

0.2503 g Sbst.: 0.7943 g CO_2 , 0.2943 g H_2O .
 $C_{12}H_{22}$. Ber. C 86.75, H 13.25.
 Gef. » 86.55, » 13.15.

Molekulargewichtsbestimmung durch Schmelzpunktserniedrigung.

0.2486 g Sbst.: 20 g Benzol, 0.385° Depression.
 $C_{12}H_{22}$. Ber. 166. Gef. 164.

Dodekahydrodiphenyl substituiert Brom besonders im Sonnenlicht sehr energisch. Es ist uns bereits gelungen, zwei durch ihren Schmelzpunkt scharf unterschiedene Bromsubstitutionsprodukte zu isolieren. Es sind jedoch die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Weitere Verbindungen, in welchen sich ein hydrierter Benzolkern findet.

Von den Verbindungen, welche wir durch Einwirkung der Grignardschen Reaktion auf Hexahydrobenzoesäure-äthylester erhalten haben, mögen nachfolgende erwähnt werden:

Dimethyl-cyclohexyl-carbinol, $C_6H_{11}.C(OH)(CH_3)_2$.

Dimethylcyclohexylcarbinol wurde erhalten durch Einwirkung von Hexahydrobenzoesäureäthylester auf Methylmagnesiumjodid. Es ist eine terpenartig riechende Verbindung, die bei 85—86° und 14 mm Druck siedet. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet es Wasser ab und liefert so den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_6H_{10}:C(CH_3)_2$ oder $C_6H_{11}.C(CH_3):CH_2$, der bei 152—153° und 740 mm Druck siedet.

Dieselben Verbindungen erhielten Sabatier und Mailhe³⁾ durch Einwirkung von Aceton auf Cyclohexylmagnesiumchlorid und nachfolgende Wasserabspaltung.

0.1606 g Sbst.: 0.4495 g CO_2 , 0.1844 g H_2O .
 $C_6H_{11}.C(OH)(CH_3)_2$. Ber. C 76.00, H 12.70.
 Gef. » 76.34, » 12.86.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 30, 308 Anm. [1897]; 35, 2688 [1902].

³⁾ Chem. Zentralbl. 1904, II, 704

0.1497 g Sbst.: 0.4765 g CO₂, 0.1744 g H₂O.

C₆H₁₀:C(CH₃)₂. Ber. C 87.10, H 12.90.

Gef. » 86.81, » 13.04.

Diäthyl-cyclohexyl-carbinol, C₆H₁₁.C(OH)(C₂H₅)₂.

Das bis jetzt noch nicht bekannte Diäthylcyclohexylcarbinol wurde dargestellt durch Einwirkung von Hexahydrobenzoesäureäthylester auf Äthylmagnesiumbromid. Es siedet bei 104—106° und 14 mm Druck.

0.1809 g Sbst.: 0.5145 g CO₂, 0.2077 g H₂O.

C₆H₁₁.C(OH)(C₂H₅)₂. Ber. C 77.65, H 12.94.

Gef. » 77.57, » 12.85.

Das durch Wasserabspaltung daraus entstehende Produkt haben wir noch nicht untersucht.

Diphenyl-cyclohexyl-carbinol, C₆H₁₁.C(OH)(C₆H₅)₂.

In analoger Weise, wie die beiden vorhergehenden Carbinole, wurde das Diphenylcyclohexylcarbinol hergestellt und zwar durch Zusammenbringen von Hexahydrobenzoesäureäthylester mit Benzolmagnesiumbromid. Das Carbinol, das eine ölige Flüssigkeit ist, spaltet bei 210—220° und 14 mm Druck sukzessive Wasser ab und geht bei mehrmaligem Destillieren vollständig in die ungesättigte Verbindung C₆H₁₀:C(C₆H₅)₂ über. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff, dem wohl eine andere Formel als die angegebene kaum beigelegt werden kann, scheidet sich aus heißem Methylalkohol in großen Prismen aus, die bei 84° schmelzen.

0.1880 g Sbst.: 0.6325 g CO₂, 0.1338 g H₂O.

C₆H₁₀:C(C₆H₅)₂. Ber. C 91.93, H 8.07.

Gef. » 91.75, » 7.97.

Wir sind noch damit beschäftigt, durch Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumjodid auf Benzoesäureester, sowie auf Hexahydrobenzoesäureester zu den Triphenylcarbinolen zu gelangen, in welchen zwei, bezw. alle drei Phenylgruppen hexahydriert sind.

Stuttgart, Laboratorium für allgem. Chemie. Techn. Hochschule, Oktober 1907.