

Natronlauge zu der heißen wäßrigen Lösung dieses Salzes scheidet sich das 4-Benzoyl-iminopyrin in feinen Nadeln aus, die aus Alkohol unter Abschluß der Luft umkrystallisiert wurden.

0.1885 g Sbst.: 23.6 ccm N (12°, 763.5 mm).

$C_{18}H_{17}N_3$. Ber. N 14.48. Gef. N 15.04.

Das 4-Benzoyliminopyrin bildet kleine gelbe Nadeln, schmilzt bei 155° und zieht an der Luft leicht Kohlensäure an. Es ist leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Äther löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Diese Abhandlung zeigt zugleich, daß man nicht nur Derivate des Antipyrins, sondern auch leicht die entsprechenden Abkömmlinge vieler anderer Pyrine darstellen kann.

451. N. Zelinsky:

Über gesättigte Verbindungen der Cyclohexan-Gruppe.

[Aus dem Laborat. für Organische Chemie der Kaiserl. Universität Moskan.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

Über Hexahydrophenyl-propionsäure.

Diese Säure wurde mittels der Reaktion von Natriummalonsäureester auf Cyclohexylcarbinoljodid (Hexahydrobenzyljodid)¹⁾, welches folgende Eigenschaften hatte: Sdp. 82—83° bei 10 mm Druck und $d_4^{19} = 1.5310$, synthetisch dargestellt.

In Arbeit wurde genommen: 7 g Natrium, 48.1 g Malonsäureester und 68 g Jodid. Nach vierstündigem Erhitzen besaß die alkoholische Lösung der Reaktionsprodukte neutrale Reaktion. Der entstandene Hexahydrobenzyl-malonsäureester ging bei der Destillation hauptsächlich zwischen 145—155° (12 mm) über. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali wurde daraus die in Äther leicht lösliche, zweibasische Säure erhalten, die zwecks Reinigung aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 106.5°, die Ausbeute beträgt 30 g. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{40}$ -n. Natronlauge kontrolliert, wobei vollkommen gute Resultate für Hexahydrobenzyl-malonsäure erhalten worden sind.

Im Ölbade auf 170° erhitzt, lieferte sie unter Kohlensäureabspaltung Hexahydrophenyl-propionsäure, welche letztere bei der

¹⁾ J. Gutt, diese Berichte 40, 2067 [1907]; P. Freundler, Bull. soc. chim. (3) 35, 549 [1906].

Destillation ohne Rest bei 143.5° (11 mm) übergang. Im Schnee-Salz-Gemisch erstarrt sie krystallinisch und taut bei Zimmertemperatur wieder auf.

0.1550 g Subst.: 0.3947 g CO₂, 0.1412 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.33.

Gef. » 69.45, » 10.20.

$d_4^{20} = 0.9966$; $n_D^{20} = 1.4634$.

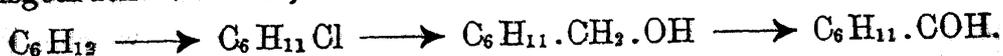
Das Amid der Hexahydrophenylpropionsäure, aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert, bildet dünne, weiche Nadeln, die bei 120° (korr.) schmelzen.

Bei der Ausführung dieser Synthese hat mir Hr. stud. N. Chosinsky geholfen, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Synthese

der Hexahydro-mandelsäure aus Naphtha-Hexamethylen.

Als Ausgangsmaterial diente mir ziemlich reines Naphtha-Hexamethylen, das aus kaukasischer Naphtha herausfraktioniert war und folgende Eigenschaften aufwies: Sdp. 80.5–81.5° (korr.) und $d_{(18)} = 0.760$. Die Reaktionen, welche von ihm zu dem Hexahydrobenzaldehyd geführt haben, können durch folgende Reihe Umwandlungen ausgedrückt werden¹⁾:



Hexahydro-mandelsäure

(mitbearbeitet von Hrn. stud. D. Schwedoff).

17 g Hexahydrobenzaldehyd wurden in die Bisulfitverbindung verwandelt; letztere wurde mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und unter Umrühren allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 14 g Cyankalium versetzt. Die Reaktion war nach einer halben Stunde beendet; die Bisulfitverbindung ging ziemlich schnell in Lösung, während das entstehende Nitril sich als Ölschicht abschied. Das abgehobene und mit Äther aufgenommene Nitril wurde mit 4 Volum konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bearbeitet. Nach dem Abrauchen der Salzsäure setzten sich in der abgekühlten wäßrigen Lösung sehr viel kleine Krystalle nieder. Im ganzen wurden 13 g Säure in reinem Zustande gewonnen. Sie ist in Äther schwer löslich, dagegen leicht in heißem Wasser, aus welchem

¹⁾ N. Zelinsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 35, 434 [1903]; Zelinsky und Gutt, diese Berichte 40, 3050 [1907].

sie in silberglänzenden Schuppen erhalten wird. Besonders gut kristallisiert sie aus Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°.

0.152 g Subst.: 0.338 g CO₂, 0.1245 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.76, H 8.86.

Gef. » 60.64, » 9.10.

Über Hexahydrophenyl-nitromethan.

Phenyl-nitromethan und *m*-Nitrophenyl-nitromethan waren bekanntlich die ersten Nitrokohlenwasserstoffe, deren allseitiges Studium durch Holleman¹⁾ und Hantzsch²⁾ mit seinen Mitarbeitern zur Entdeckung der Isonitro- oder richtiger *aci*-Nitroparaffine³⁾ geführt hat. In Anbetracht der großen Änderung des allgemeinen chemischen Charakters von Substanzen beim Übergang von aromatischen Verbindungen zu hexahydroaromatischen schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, Hexahydrophenylnitromethan darzustellen und zu untersuchen, ob in freiem Zustand stabiles, echtes Hexahydrophenylnitromethan unter dem Einfluß von Alkalien in einigermaßen labiles *aci*-Hexahydrophenylnitromethan überzugehen fähig sei.

Zur Darstellung von Hexahydrophenyl-nitromethan⁴⁾ wurden 112 g Hexahydrobenzyljodid (Sdp. 82—83° bei 10 mm Druck) mit etwas mehr als der theoretischen Menge (83 g anstatt 77 g) Silbernitrit, das vorher bei 110° getrocknet wurde, in Reaktion gebracht. Das Silbernitrit wurde in kleinen Portionen in das Jodid eingetragen, wobei die Reaktion von merklicher Temperatursteigerung und schwacher Ausscheidung von Stickstoffoxyden begleitet wurde. Nachdem unter öfterem Umschütteln alles Silbernitrit hinzugegeben war, wurde das Gemisch ungefähr 6 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Je nach dem Fortschreiten der Einwirkung wird der feste Niederschlag immer kompakter, das flüssige Reaktionsprodukt dagegen beweglicher und dunkler gefärbt. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag mit Äther ausgezogen. Nach Verjagen des letzteren wurde das gesamte Reaktionsprodukt in 120 g Methylalkohol, der 7 g Natrium aufgelöst enthielt, gebracht. Da sich kein Niederschlag von Natriumsalz gebildet hatte, wurde nach Zugabe von Wasser der Methylalkohol und der Salpetrigsäureester mehrfach wiederholt mit Äther ausgezogen, die wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Nitrokohlenwasserstoffs mittels Kohlensäure zersetzt und das gesuchte Nitropro-

¹⁾ Rec. trav. chim. 13, 401 [1894]; 14, 129 [1895].

²⁾ Diese Berichte 29, 699, 2251 [1896]; 32, 575, 607 [1899].

³⁾ Diese Berichte 38, 998 [1905].

⁴⁾ S. darüber mein kurzes Referat in Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 1171 [1907].