

Über Cyclohexylamin und N-Dimethylcyclohexylamin

Von

G. BREUER und J. SCHNITZER

Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Eingegangen am 15. 6. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 2. 7. 1936)

Für eine geplante Untersuchung sollte N-Dimethylcyclohexylamin als Ausgangsmaterial dienen. Zur Charakterisierung dieser nach SABATIER und SENDERENS¹ dargestellten Verbindung war die Herstellung des Sulfates der genannten Base beabsichtigt.

Bei der Bildung des Sulfates besteht die Möglichkeit der Entstehung des sauren Sulfates: $C_6H_{11}N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ und des neutralen Sulfates: $(C_6H_{11}N(CH_3)_2)_2 \cdot H_2SO_4$, welche beide bisher in der Literatur nicht beschrieben sind.

Um die Entstehung von Gemischen dieser beiden Verbindungen zu verhindern, wurde eine ätherische Lösung von N-Dimethylcyclohexylamin einerseits mit etwas weniger als einem Mol. Schwefelsäure auf zwei Mol. N-Dimethylcyclohexylamin, andererseits mit etwas mehr als einem Mol. Säure auf ein Mol. Base versetzt. Im ersten Fall entstand ein weißes, kristallinisches Produkt, welches in Aceton so gut wie unlöslich war. Aus wässriger Lösung schieden sich beim Übersichten mit Aceton, von der Trennungsfläche der beiden Schichten ausgehend, durch die allmählich vor sich gehende Vermischung der beiden Flüssigkeiten schöne weiße Kristalle in guter Ausbeute aus. Nach mehrmaliger Wiederholung der Operation zeigte die Substanz einen konstanten Schmp. von 338°. Im zweiten Fall bildete sich gleichfalls ein weißes, kristallinisches Produkt, welches jedoch in siedendem Aceton soweit löslich war, daß es daraus umkristallisiert werden konnte. Hierbei wurde eine farblose, in langen, feinen Nadeln kristallisierende Substanz erhalten, die konstant bei 117–118° schmolz.

Im Widerspruch zu den Erwartungen leitete sich keines der beiden Salze vom N-Dimethylcyclohexylamin ab, die Salze erwiesen sich vielmehr als das neutrale bzw. saure Sulfat des Cyclohexylamins: $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ beziehungsweise: $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2SO_4$.

Um nun festzulegen, daß ursprünglich das N-Dimethylcyclohexylamin vorhanden und dieses erst bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure entmethyliert worden war, wurde eine weitere Probe dieser Base in das Pikrat umgewandelt. Der Schmp. des aus Alkohol umkristallisierten Pikrates von 177–178° (DARZENS²: 176–177°; A. SKITA und H. ROLFES³: 181°) sowie die analytischen Werte erwiesen das Vorliegen eines N-Dimethylcyclohexylamin-

¹ SABATIER und SENDERENS, C. R. Acad. Sci. Paris **138** (1903) 457.

² G. DARZENS, C. R. Acad. Sci. Paris **149** (1909) 1001.

³ A. SKITA und H. ROLFES, Ber. dtsh. chem. Ges. **53** (1920) 1242.

pikrates: $C_6H_{11}N(CH_3)_2 \cdot HOC_6H_2(NO_2)_3$. Dadurch war erwiesen, daß die für die Sulfate als Ausgangsmaterial dienende Base tatsächlich N-Dimethylcyclohexylamin war.

Zur Identifizierung der aus N-Dimethylcyclohexylamin erhaltenen (entmethylierten) Sulfate, wurden das saure und neutrale Sulfat des Cyclohexylamins hergestellt. Diese zeigten ebenfalls die Schmp. von 338° bzw. $117-118^\circ$. Mischschmelzpunkte der beiden hochschmelzenden und ebenso der beiden niedrig schmelzenden Substanzen zeigten keine Depression. Aus der alkoholischen Lösung des Cyclohexylamins entstand beim Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung das Cyclohexylamin-pikrat: $C_6H_{11}NH_2 \cdot HOC_6H_2(NO_2)_3$, welches den Schmp. 157 bis 158° zeigte. Während also durch Pikrinsäure jeweils die erwarteten Pikrate erhalten werden konnten, hatte die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf die ätherische Lösung des Dimethylcyclohexylamins zur Abspaltung der Methylgruppen geführt.

Die Haftfestigkeit von Alkylgruppen wurde vor kurzem von J. VON BRAUN⁴ untersucht, welcher durch Kochen von Dimethylanilin mit organischen Säuren, u. a. mit Hydrozimtsäure, Benzoesäure und Palmitinsäure Anilide erhalten konnte, die beim Verseifen mit konzentrierter Salzsäure bei 120° stets N-Monomethylanilin in wechselnder Ausbeute ergaben.

Parallel mit den Versuchen zur Herstellung des N-Dimethylcyclohexylamins durch Hydrierung von Dimethylanilin sollte auch versucht werden, von Cyclohexylamin ausgehend, durch Methylierung zu der obgenannten Base zu gelangen.

O. WALLACH⁵ hat durch erschöpfende Methylierung von Cyclohexylamin mit Jodmethyl das N-Trimethylcyclohexyl-ammoniumjodid: $C_6H_{11}N(CH_3)_3J$ Schmp. 260° erhalten.

A. SKITA und H. ROLFES³ konnten bei der Äthylierung des Cyclohexylamins mit Äthyljodid je nach den Versuchsbedingungen das N-Äthylcyclohexylamin beziehungsweise das N-Diäthylcyclohexylamin fassen. Die Einwirkung von Jodmethyl auf Cyclohexylamin studierten die genannten Autoren nicht, sie stellten vielmehr das Monomethylderivat mit Hilfe von Dimethylsulfat dar, das Dimethylderivat hingegen durch Wechselwirkung der Base mit Formaldehyd, Ameisensäure und Wasser.

In vorliegender Arbeit wurde nun die Einwirkung von einer Mol. Jodmethyl auf eine Mol. Cyclohexylamin in ätherischer Lösung untersucht. Die sich hierbei abscheidenden Kristalle zeigten aus Benzol umkristallisiert konstant den Schmp. $193-194^\circ$ und erwiesen sich als Cyclohexylaminjodhydrat: $C_6H_{11}NH_2 \cdot HJ$.

Diese Verbindung hatte schon MARKOWNIKOW⁶ aus Cyclohexylamin und Jodwasserstoffsäure dargestellt, jedoch nicht näher beschrieben. Das Nichtein-

⁴ J. VON BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923) 2165 bzw. die weiteren Mitteilungen.

⁵ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **343** (1905) 40.

⁶ W. MARKOWNIKOW, Liebigs Ann. Chem. **302** (1898) 22.

treten von Alkylgruppen hatte auch seinerzeit A. PINNER⁷ bei der Alkylierung von Piperidin mit Methylbromid in ätherischer Lösung beobachtet, indem er das Bromhydrat des Piperidins fassen konnte.

In vorliegender Arbeit wurde bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Cyclohexylamin neben dem Jodhydrat des Cyclohexylamins eine zweite farblose Substanz isoliert, welche in Benzol fast unlöslich ist. Aus ihrer methylalkoholischen Lösung durch Äther wiederholt ausgefällt, zeigte sie den konstanten Schmp. 263°, während O. WALLACH⁵, wie bereits erwähnt, den Schmp. des N-Trimethylcyclohexyl-ammoniumjodids mit 260° angibt. Diese Übereinstimmung des Schmp. weist auf das Vorliegen des N-Trimethylcyclohexyl-ammoniumjodids hin. Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Cyclohexylamin dürfte also nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen sein:



Dieses Verhalten des Cyclohexylamins bei der Methylierung, ebenso wie die Neigung, bereits am Stickstoff gebundene Methylgruppen unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure abzuspalten, war Anlaß, das Verhalten des Cyclohexylamins gegenüber anderen Alkylhalogeniden zu untersuchen.

Beim Zusammenbringen von molaren Mengen Cyclohexylamin und Hexyljodid bei Zimmertemperatur werden nach einiger Zeit farblose Kristalle ausgeschieden, welche, aus Benzol umkristallisiert, den konstanten Schmp. von 192° zeigten. Die Analyse bestätigte die Annahme, daß auch hier das Cyclohexylamin-jodhydrat vorlag; in Übereinstimmung hiemit ergab der Mischschmelzpunkt mit dem aus Cyclohexylamin und Methyljodid erhaltenen Jodhydrat keine Depression.

Dasselbe bei 192° schmelzende Produkt wurde erhalten, wenn die Einwirkung von Hexyljodid nicht auf die Base selbst, sondern auf ihre ätherische Lösung erfolgte. Auch dies konnte durch Mischschmelzpunkte nachgewiesen werden.

Wurden molare Mengen Cyclohexylamin und Hexyljodid auf dem siedenden Wasserbad ohne Anwesenheit eines Lösungsmittels zur Einwirkung gebracht, so trat eine lebhafte Reaktion ein. Aus der hiebei entstehenden weißen Kristallmasse konnte durch Umkristallisieren aus Benzol das N-Hexyl-cyclohexylamin-jodhydrat: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{13}) \cdot \text{HJ}$ vom konstanten Schmp. 246° erhalten werden.

⁷ A. PINNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 38 (1905) 1539.

Die aus demselben mit wässriger Kalilauge und Äther auf übliche Weise freigemachte N-Hexyl-cyclohexylaminbase: $C_6H_{11}NHC_6H_{13}$ zeigte den konstanten Schmp. von 243—245° bei 750 mm. Die Base wurde überdies durch die Darstellung des Phenylharnstoffderivates: $C_6H_5NHCON(C_6H_{13})C_6H_{11}$ (Schmp. 109 bis 110°) charakterisiert.

Wurde nun N-Hexyl-cyclohexylamin in ätherischer Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so konnte ein weißes kristallinisches Produkt (Schmp. 340°) gefaßt werden, welches sich durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit dem aus Cyclohexylamin bereiteten neutralen Cyclohexylaminsulfat identisch erwies. Durch konzentrierte Schwefelsäure war also auch in diesem Fall unter Austritt des am Stickstoff befindlichen Alkyls ein Salz des Cyclohexylamins entstanden.

Das sowohl bei der Einwirkung von Methyljodid als auch von Hexyljodid erhaltene Jodhydrat des Cyclohexylamins konnte noch auf einem dritten Weg hergestellt werden. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Cyclohexylamin mit einer Lösung von Jod in Äther schieden sich nach einiger Zeit farblose, schuppenförmige Kristalle ab, die aus Benzol umkristallisiert den Schmp. (193°) sowie die für Cyclohexylaminjodhydrat berechneten Analysenwerte ergaben. Der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem in vorliegender Arbeit auf anderem Wege gewonnenen Cyclohexylamin-jodhydrat zeigte keine Depression.

Die Feststellung der Menge, in welcher das Cyclohexylamin-jodhydrat beim letztgenannten Versuch sich bildet, gestattet einen Einblick in den Mechanismus des Vorganges. Aus der im Versuchsteil angeführten Tabelle ist zu ersehen, daß, sobald mindestens zwei Mol. Cyclohexylamin mit einem Atom Jod reagieren, das gesamte Jod in Form von einer Mol. Cyclohexylamin-jodhydrat erhalten wird. Wird auf zwei Mol. Cyclohexylamin mehr als ein Atom Jod angewendet, so geht stets auch nur die halbe Menge des vorhandenen Cyclohexylamins in das Cyclohexylamin-jodhydrat über. Die Reaktion zwischen Jod und Cyclohexylamin verläuft also anscheinend so, daß eine Mol. Cyclohexylamin unter Freigabe eines Wasserstoffes ein Jodatom ionisiert. Der so gebildete Jodwasserstoff reagiert hierauf mit einer zweiten Molekel der in der Lösung befindlichen Base unter Bildung von Cyclohexylaminjodhydrat. Die Verbindung, welche aus dem Cyclohexylamin nach dieser Hypothese unter Abgabe eines Wasserstoffatoms entstanden sein mußte, konnte noch nicht gefaßt

werden. In der ätherischen Lösung scheiden sich jedenfalls außer dem Cyclohexylamin-jodhydrat schwere dunkle Öle ab, aus welchen jedoch kein definiertes Produkt isoliert wurde.

Versuchsteil.

1. Umsetzungen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des N-Dimethylcyclohexylamins aus Dimethylanilin „Merck monofrei“ diente das von DARZENS² nach der Methode von SABATIER und SENDE-RENS¹ ausgearbeitete Verfahren.

Die über geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Hydrierungsproduktes gab nach dem Abdestillieren des Äthers und wiederholter fraktionierter Destillation als Hauptprodukt eine bei 158—162°/748 mm übergehende, farblose, fischartig riechende Flüssigkeit. Der Sdp. stimmte mit dem von DARZENS² mit 159° und dem von H. HIERS und ROGER ADAMS⁸ mit 159 bis 161°/748 mm für eine N-Dimethyl-cyclohexylaminbase angegebenen überein.

1'348 g N-Dimethyl-cyclohexylamin wurden in Äther gelöst und mit 0'28 cm³ konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, wobei heftiges Aufkochen eintrat. Die sich ausscheidende weiße Salzmasse wurde in Wasser gelöst und mit der doppelten Menge Aceton vorsichtig überschichtet. Nach längerem Stehen schieden sich Kristalle ab, welche abgesaugt und nochmals obiger Reinigung unterzogen, in schönen weißen Schuppen erhalten wurden. Die Substanz schmolz konstant bei 338°. Die Analysenzahlen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz stimmten nicht mit den für die Formel C₁₆H₃₆N₂O₄S eines neutralen N-Dimethyl-cyclohexylamin-sulfates berechneten Werten überein, sondern deuteten auf das Vorliegen eines neutralen Sulfates des Cyclohexylamins C₁₂H₂₈N₂O₄S hin.

5'015 mg Sbst.: 8'843 mg CO₂, 4'038 mg H₂O.

C₁₆H₃₆N₂O₄S. Ber. C 54'49, H 10'30.

C₁₂H₂₈N₂O₄S. Ber. „ 48'60, „ 9'52.

Gef. „ 48'08, „ 9'01.

Wurde die Lösung von 1 g N-Dimethyl-cyclohexylamin in 40 cm³ Äther mit einem Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so trat ebenfalls eine heftige Reaktion ein. Der ausfallende weiße Körper wurde scharf abgesaugt, konnte jedoch nicht ganz trocken erhalten werden, sondern stellte eine weiße, etwas fettige Masse dar. Aus Aceton wiederholt umkristallisiert, erhielt man lange, perlmutterartig glitzernde Kristalle vom konstanten Schmp. 117—118°. Auch in diesem Fall standen die Analysenzahlen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz nicht in Übereinstimmung mit den für die Formel C₈H₁₉NO₄S eines sauren N-Dimethyl-cyclohexylamin-sulfates berechneten Werten, sondern wiesen auf das Vorliegen eines sauren Cyclohexylamin-sulfates C₆H₁₅NO₄S hin.

4'096 mg Sbst.: 5'464 mg CO₂, 2'696 mg H₂O.

C₈H₁₉NO₄S. Ber. C 42'62, H 8'50.

C₆H₁₅NO₄S. Ber. „ 36'51, „ 7'67.

Gef. „ 36'38, „ 7'37.

⁸ H. HIERS u. ROGER ADAMS, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 162.

0.6 g N-Dimethyl-cyclohexylamin wurden in 25 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit einer absolut alkoholischen Lösung von 1 g Pikrinsäure vereinigt, dann eine Stunde lang gekocht. Nach dem Einengen fiel das Reaktionsprodukt beim Erkalten in langen, gelben Spießen aus (1.300 g, entspr. 80% d. Th.); umkristallisiert aus Alkohol schieden sich lange gelbe Nadeln vom konstanten Schmp. 177–178° ab. DARZENS² gibt den Schmp. des N-Dimethyl-cyclohexylamin-pikrates mit 176–177° an. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel C₁₄H₂₀N₄O₇ eines N-Dimethyl-cyclohexylamin-pikrates berechneten in Übereinstimmung standen.

3.492 mg Subst.: 5.998 mg CO₂, 1.858 mg H₂O.

C₁₄H₂₀N₄O₇. Ber. C 47.17, H 5.66.

Gef. „ 46.85, „ 5.95.

Das von der I. G. Farbenindustrie in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte rötlich-braun gefärbte Cyclohexylamin wurde unter Ausschluß der Luftkohlenensäure filtriert und öfters redestilliert, wobei ein farbloses Destillat vom Sdp. 132–134°/748 mm erhalten wurde, dies steht mit dem von HIERs und ROGER ADAMS⁸ bei 132–133°/744 mm gefundenen Siedepunkt des Cyclohexylamins in Übereinstimmung.

20 g Cyclohexylamin wurden in 100 cm³ Äther gelöst und hierauf unter Rückflußkühlung allmählich mit 9 g konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt (etwas weniger als 1/2 Mol. Schwefelsäure auf ein Mol. Cyclohexylamin), wobei Sieden des Äthers auftrat und sich ein dicker, weißer Brei bildete, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Dann wurde die weiße, nicht völlig trockene Masse in möglichst wenig Wasser kalt gelöst und mit der doppelten Menge Aceton vorsichtig überschichtet. Nach längerem Stehen schied sich das Produkt in Form von wohlausgebildeten, schuppenförmigen Kristallen ab. Wiederholte Ausführung dieser Operation führte zu einem Produkt, das bei 338° Schmelzpunktskonstanz zeigte. Die Analysenzahl der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz stand mit dem für die Formel C₁₂H₂₈N₂O₄S eines neutralen Sulfates des Cyclohexylamins berechneten Werte in Übereinstimmung.

4.617 mg Subst.: 3.463 mg BaSO₄.

C₁₂H₂₈N₂O₄S. Ber. S 10.80.

Gef. „ 10.30.

Der Mischschmelzpunkt des vorliegenden Salzes (Schmp. 338° u. k.) mit dem aus N-Dimethyl-cyclohexylamin erhaltenen (Schmp. 338° u. k.) lag bei 337–338° (u. k.).

1 g Cyclohexylamin wurde in 30 cm³ Äther gelöst und tropfenweise mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure (großer Überschuß) versetzt, wobei sich eine weiße breiige Masse ausschied, die nur schlecht durch Filtration von der anhaftenden öligen Verunreinigung getrennt werden konnte. Die Substanz wurde mit Äther gewaschen und aus siedendem Aceton bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert, die bei 117–118° beobachtet werden konnte. Die Analysenzahlen des in schönen weißen Kristallnadeln vorliegenden und im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes, standen mit den für die Formel C₆H₁₅NO₄S eines sauren Cyclohexylamin-sulfates berechneten Werten in Übereinstimmung.

4'903 mg Sbst.: 6'506 mg CO₂, 3'151 mg H₂O.

C₆H₁₅NO₄S. Ber. C 36'51, H 7'67.

Gef. „ 36'19, „ 7'19.

Der mit dem analogen, aus N-Dimethyl-cyclohexylamin erhaltenen Produkt (Schmp. 117—118°) ausgeführte Mischschmelzpunkt lag bei 116—117°.

Die Lösung von 0'5 g Cyclohexylamin in 20 cm³ absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 1 g Pikrinsäure in 30 cm³ Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade 3 Stunden im Sieden erhalten. Beim Erkalten der eingegengten Lösung schied sich das Reaktionsprodukt in Form von gelbgefärbten, derben, fast würfelförmigen Prismen aus. (1'160 g, entsprechend 77% d. Th.) Die aus Alkohol zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisierte Substanz zeigte den konstanten Schmp. 157—158°. Die Analysenzahlen der fein gepulverten, über Phosphor-pentoxyd im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Kristalle standen mit den für die Formel C₁₄H₁₆N₄O₇ eines Cyclohexylamin-pikrates berechneten Werten in Übereinstimmung.

3'687 mg Sbst.: 5'997 mg CO₂, 1'713 mg H₂O.

C₁₂H₁₆N₄O₇. Ber. C 43'88, H 4'92.

Gef. „ 44'36, „ 5'08.

Der Mischschmelzpunkt dieses bei 157—158° schmelzenden Pikrates mit dem aus N-Dimethyl-Cyclohexylamin auf analogem Wege hergestellten Pikrate (Schmp. 177—178°) lag bei 130—132°.

2. Umsetzungen mit Jodmethyl.

Zu einer Lösung von 22'5 g Cyclohexylamin in 350 cm³ Äther wurden in kleinen Portionen nach und nach 22'5 g Jodmethyl zugesetzt. Nach einigen Minuten schieden sich aus der klaren Lösung perlmutterartig glänzende, weiße Kristalle aus, die, abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen, einen F. P. von 170° zeigten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus siedendem Benzol lag der konstante Schmp. der langen weißen Nadeln bei 193—194°. Das Filtrat erstarrte dann über Nacht zu einem dichten, bei diesem Versuch nicht weiter untersuchten Kristallbrei. Die Analysenzahlen der im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Kristalle vom Schmp. 193—194° standen mit den für die Formel C₆H₁₄NJ eines Cyclohexylamin-jodhydrates berechneten Werten in Übereinstimmung.

3'511 mg Sbst.: 4'059 mg CO₂, 1'988 mg H₂O. — 4'115 mg Sbst.: 0'250 cm³ N (22°, 729 mm). — 3'454 mg Sbst.: 0'215 cm³ N (22°, 726 mm).

C₆H₁₄NJ. Ber. C 31'72, H 6'22, N 6'17.

Gef. „ 31'53, „ 6'37, „ 6'81, 688.

Um eine eventuelle Beeinflussung der Reaktion durch Wasser zu eliminieren, wurde die Lösung von 18 g Cyclohexylamin in 100 cm³ absolutem Äther mit gegläutem Natriumsulfat getrocknet. Die abfiltrierte Lösung wurde mit absolutem Äther auf 100 cm³ eingestellt. Nun wurden 10 cm³ dieser Lösung, enthaltend 1'8 g Cyclohexylamin, mit 40 cm³ absolutem Äther verdünnt, 1'723 g Jodmethyl zugesetzt, die sich abscheidenden, farblosen Kristalle abfiltriert und aus Benzol bis zur Schmelzpunktskonstanz (192°) umkristallisiert. Die Resultate der Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin zur Gewichtskon-

stanz gebrachten Substanz standen neuerlich mit den für die Formel $C_6H_{14}NJ$ eines Cyclohexylamin-jodhydrates berechneten Werten in Übereinstimmung.

5'176 mg Sbst : 6'129 mg CO_2 , 3'137 mg H_2O .

$C_6H_{14}NJ$. Ber. C 31'72, H 6'22.

Gef. „ 32'30, „ 6'78.

In einem weiteren Versuch wurden 25 g Cyclohexylamin in 350 cm^3 Äther gelöst, mit 35'48 g Jodmethyl tropfenweise versetzt. Die ersten ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und zeigten einen Schmp. von 175°. Das Filtrat erstarrte über Nacht zu einem Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das getrocknete Produkt zeigte einen Rohschmelzpunkt von 116°. Die Gesamtausbeute bei diesem Versuch betrug 54'6 g; hiervon wurden 10 g mit ca. 1500 cm^3 Benzol ausgekocht, wobei 1'125 g ungelöst verblieben. Aus der methylalkoholischen Lösung dieses weißen Pulvers konnten mit Äther dichte, weiße Flocken abgeschieden werden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Manipulation wurde der konstante Schmp. 263° beobachtet, der auf das Vorliegen von N-Cyclohexyl-trimethyl-ammoniumjodid, für welches O. WAL-LACH⁵ den Schmp. von 260° angab, hinwies.

3. Umsetzungen mit Hexyljodid.

1'980 g Cyclohexylamin wurden in 25 cm^3 Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 4'007 g Hexyljodid versetzt. Dieses war aus primärem Hexylalkohol normal „Kahlbaum“ nach der Vorschrift von N. ZELINSKY und E. PRZEWALSKY⁹ hergestellt worden. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen schieden sich nach 12stündigem Stehen weiße Kristalle aus, wobei gleichzeitig die Lösung eine braune Farbe annahm. Die abfiltrierten, mit Äther gewaschenen und hierauf getrockneten Kristalle zeigten einen Schmp. von 165°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol zeigten die schönen weißen Kristallnadeln den konstanten Schmp. von 192°. Die Analysenzahlen der über Paraffin und Chlorcalcium im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz standen nicht in Übereinstimmung mit den für N-Hexyl-cyclohexylamin-jodhydrat $C_{12}H_{26}NJ$ berechneten Werten, sondern entsprachen annähernd den Werten eines Cyclohexylamin-jodhydrates $C_6H_{14}NJ$.

3'390 mg Sbst.: 3'844 mg CO_2 , 2'012 mg H_2O .

$C_{12}H_{26}NJ$. Ber. C 46'29, H 8'42.

$C_6H_{14}NJ$. Ber. „ 31'72, „ 6'22.

Gef. „ 30'93, „ 6'64.

2'000 g Cyclohexylamin wurden mit 4'000 g Hexyljodid vereinigt und dieses Gemisch 12 Stunden lang unter Ausschluß der Luftkohlenensäure bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die abgeschiedenen weißen, blättchenförmigen Kristalle konnten durch Absaugen nicht völlig von anhaftendem Öl befreit werden. Es mußte daher in Benzol gelöst und diese Lösung mit Benzin gefällt werden. Die hierbei ausfallenden weißen Flocken zeigten nach dem Trocknen im Vakuum einen Schmp. von 150—160°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol wurde der Schmp. konstant bei 191° beobachtet. Dieser Schmp. stand in Übereinstimmung mit dem für Cyclohexylamin-jodhydrat ermittelten (192°). Sowohl

⁹ N. ZELINSKY und E. PRZEWALSKY, Chem. Zbl. 1908, II, 1854.

das bei der Einwirkung von Hexyljodid auf die ätherische Lösung des Cyclohexylamins erhaltene Produkt, als auch das bei der Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels dargestellte, gaben mit dem aus Cyclohexylamin und Methyljodid bereiteten Jodhydrat keine Depression des Mischschmelzpunktes.

10'500 g Hexyljodid (1 Mol.) wurden mit 5'000 g Cyclohexylamin (1 Mol.) in einem Rundkolben vereinigt, der ein Steigrohr trug, das oben mit einem Natronkalkrohr verschlossen war. Beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbad fielen bei 40—50° weiße Kristalle aus, wobei die Flüssigkeit zu einer Kristallmasse erstarrte. Bei ungefähr 90° trat dann lebhaftere Reaktion auf. Die Masse schmolz unter heftigem Blasenwerfen und auch teilweisem Sieden. Nach einigen Minuten war die Reaktion beendet und die Flüssigkeit erstarrte zu einer schwach hellbraun gefärbten Masse von wachsartiger Konsistenz, trotzdem inzwischen die Temperatur auf einem Metallbad bis 150° gesteigert worden war. Die Kristallmasse wurde in siedendem Benzol gelöst, aus dem beim Erkalten 7'5 g einer weißen, kristallisierten Substanz vom Schmp. 237—238° ausfielen. Nach öfterem Umkristallisieren aus Benzol zeigte das Produkt den konstanten Schmp. von 246° unter Bräunung und Zersetzung. Auch aus Tetrachlorkohlenstoff konnte die Substanz in Form ganz feiner, kleiner Kristalle erhalten werden; doch führte das Reinigen aus Benzol rascher zum Ziel. Die Analysenzahlen der im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung standen in Übereinstimmung mit den für die Formel $C_{12}H_{26}NJ$ 1/2 aq. eines N-Hexylcyclohexylamin-jodhydrates 1/2 aq. berechneten Werten.

3'256 mg Sbst.: 5'376 mg CO_2 , 2'317 mg H_2O .

$C_{12}H_{26}NJ$. Ber. C 46'29, H 8'32.

$C_{12}H_{26}NJ$ 1/2 aq. Ber. C 45'00, H 8'43.

Gef. „ 45'03, „ 7'96.

Der letztbesprochene Versuch wurde mit den gleichen Mengen und unter Beibehaltung der sonstigen Bedingungen wiederholt. Durch Umkristallisieren aus Benzol konnten wieder 7'545 g des oben beschriebenen Produktes erhalten werden. 5 g hievon wurden in einem Schütteltrichter in 50 cm^3 Äther aufgeschlemmt und mit einer Lösung von 12 g Kaliumhydroxyd in 50 cm^3 Wasser geschüttelt, bis beide Schichten klar waren und keine feste ungelöste Substanz mehr beobachtet werden konnte. Nach dem Trennen der beiden Schichten, Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat und Abdunsten des Äthers ging die verbleibende Flüssigkeit bei 242—245°/750 mm über. Bei mehrmaliger Destillation konnte der Sdp. konstant bei 243—245°/750 mm beobachtet werden. Das Destillieren wurde auch in diesem Fall unter Anschluß der Luftkohlen säure ausgeführt. Das Destillat stellt eine ölige Flüssigkeit von eigentümlich fischartigem Geruch dar. Die nach der kryoskopischen Methode in Benzol als Lösungsmittel ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert, der mit dem für die Formel $C_{12}H_{25}N$ einer N-Hexylcyclohexylaminbase berechneten Molekulargewicht in Übereinstimmung stand.

0'5095 g Sbst. in 18'5590 g Benzol, Δ 0'79°.

$C_{12}H_{25}N$. Ber. Mol. Gew. 183.

Gef. „ „ 177'4.

10 g N-Hexylcyclohexylamin wurden in 30 cm^3 absolutem Äther gelöst und mit 1'0 g Phenylisocyanat „Kahlbaum (zur Analyse)“ versetzt. Nach einer Zeit

schied sich ein dichter Niederschlag von weißen Kristallen ab, die abgesaugt und zunächst aus Alkohol, dann aus Benzin umkristallisiert wurden. Der konstante Schmp. konnte schließlich bei 109–110° beobachtet werden. Die Analysen verschieden oft umkristallisierter, im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneter Fraktionen standen in jedem Falle mit den für die Formel $C_{19}H_{30}N_2O$ 1/2 aq. eines N-Hexyleyclohexylamin-phenylharnstoff 1/2 aq. berechneten Werten in Übereinstimmung.

3'014 mg Sbst.: 8'111 mg CO_2 , 2'634 mg H_2O . — 3'398 mg Sbst.: 9'095 mg CO_2 , 2'977 mg H_2O . — 3'421 mg Sbst.: 0'286 cm^3 N (19°, 743 mm).

$C_{19}H_{30}N_2O$. Ber. C 75'45, H 10'00, N 9'27.

$C_{19}H_{30}N_2O$. 1/2 aq. Ber. „ 73'27, „ 10'04, „ 9'00.

Gef. „ 73'39, 73'00, „ 9'79, 9'80, „ 9'56.

2'238 g N-Hexyl-cyclohexylamin wurden in 50 cm^3 Äther gelöst und mit 1'1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei heftige Reaktion, schließlich Sieden des Äthers auftrat. Es schied sich eine weiße Masse (3'365 g) aus, die jedoch nach dem Absaugen immer noch stark mit öligen Produkten verunreinigt war. Durch mehrfaches Umkristallisieren gelang es, allerdings nur sehr schwer, die letzten Reste der öligen Verunreinigung zu entfernen. Schließlich wurde aus Benzol der Schmp. konstant bei 340° beobachtet. Die Analysenzahlen der weißen, kleinen, im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin zur Gewichtskonstanz getrockneten Kristalle standen nicht mit den für ein neutrales Sulfat des N-Hexyl-cyclohexylamins berechneten in Übereinstimmung, sondern wiesen auf das Vorliegen eines neutralen Sulfates des Cyclohexylamins $C_{12}H_{28}N_2O_4S$ hin. Ein mit neuerlich hergestelltem Ausgangsmaterial analog ausgeführter Versuch ergab ebenfalls übereinstimmende Werte.

3'368 mg Sbst.: 6'040 mg CO_2 , 2'810 mg H_2O . — 3'293 mg Sbst.: 5'907 mg CO_2 , 2'754 mg H_2O .

$C_{12}H_{28}N_2O_4S$. Ber. C 62'00, H 11'29.

$C_{12}H_{28}N_2O_4S$. Ber. „ 48'60, „ 9'52.

Gef. „ 48'92, 48'91, „ 9'36, 9'34.

4. Einwirkung von Jod.

Eine ungefähr 10%ige ätherische Lösung von Jod wurde mit einer gleichfalls ungefähr 10%igen ätherischen Lösung von Cyclohexylamin vereinigt und in verschlossenen Gefäßen unter häufigem Umschwenken aufeinander einwirken gelassen. Dieser Versuch wurde mit verschiedenen Mengen der beiden Lösungen wiederholt. Verschlossene Gefäße erwiesen sich als vorteilhaft, einerseits um den Äther am Verdunsten zu hindern, andererseits um durch Unterbindung des Zutrittes der äußeren Luft die Bildung von Cyclohexylamin-carbonat zu verhindern. Im allgemeinen bildeten sich 10–12 Stunden nach Vereinigen der beiden ätherischen Lösungen farblose Kristalle neben einem dunkel gefärbten Öl. Das Reinigen der festen Substanz durch Umkristallisieren war mit großen Verlusten verbunden. Bei einer Reihe von Versuchen mit variierenden Mengen der Versuchskomponenten wurden daher zur Ermittlung der Ausbeuten die aus den Lösungen ausgefallenen, bloß mit Äther gewaschenen, nicht weiter gereinigten Kristalle verwendet. Die Ungenauigkeiten der nachstehend angeführten Tabelle dürften hierauf zurückzuführen sein.

2 g Cyclohexylamin wurden in einem Falle in 20 cm^3 Äther gelöst und mit einer Lösung von 2'5 g Jod in 30 cm^3 Äther versetzt. Die tiefbraun gefärbte

**Reaktion von
Cyclohexylamin und Jod
in ätherischer Lösung.**

Einwage Cyclohexylamin	Gelöst in Äther	Einwage Jod	Gelöst in Äther	Schmp. nach 1maligem Umkrist. aus Benzol	Erzielte Ausbeute (roh)	Ausb. berechn. für Gesamtmenge Jod		Ausb. berechn. für $\frac{1}{2}$ Menge Cyclohexyl- amin	
						g		g	
2	20	2'5	30	193	1'9	4'5		2'25	
2	20	2'5	30	192	1'99	4'5		2'25	
4	50	2'5	30	175	4'30	4'5		4'5	
2	20	5'0	70	—	1'85	—		2'25	
10	100	3'0	40	170	6'2	5'4		—	

Lösung schied, in einem sorgfältig verschlossenen Gefäß 12 Stunden stehen gelassen, wohl ausgebildete, nahezu farblose Kristalle ab. Diese wurden abgesaugt und auf der Nutsche einige Male mit Äther gewaschen. Die Rohausbeute betrug 1·9 g. Aus Benzol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert, wurde ein konstanter Schmp. von 193° gefunden. Die aus Benzol in feinen Nadeln kristallisierende Substanz wurde im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysenzahlen standen in Übereinstimmung mit den für die Formel $C_6H_{14}NJ$ eines Cyclohexylamin-jodhydrates berechneten Werten.

3·871 mg Subst.: 4·412 mg CO_2 , 2·136 mg H_2O .

$C_6H_{14}NJ$. Ber. C 31·72, H 6·22.

Gef. „ 31·09, „ 6·17.

Aus Cyclohexylamin + Jod hergestellte Substanz Schmp. 193°.

„ „ + CH_3J „ „ Schmp. 193°.

Mischschmelzpunkt Schmp. 192—193°.

Die Ergebnisse der mit variierenden Mengen ausgeführten Versuche sind in der vorstehenden Tabelle zusammengefaßt.