

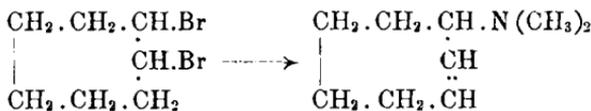
Mitteilungen.

187. Richard Willstätter und Daniel Hatt: Abbau des Cyclo-hexans zum Benzol.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich]
(Eingegangen am 20. April 1912.)

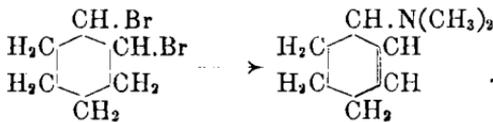
Durch die Spaltung von Ammoniumbasen unter niedrigem Druck gelingt es, unter so gelinden Bedingungen Doppelbindungen in ringförmige Systeme zu legen, daß leicht veränderliche Atomgruppierungen festgehalten werden können. Nachdem die Methode dafür bei der Bildung des Cyclo-octatetraens ausgearbeitet worden¹⁾, war der Versuch möglich, in das Cyclo-hexan sehr vorsichtig drei Doppelbindungen zu legen.

Cyclo-hexanol läßt sich glatt in Dihydro-benzol umwandeln mit Hilfe einer Reaktion, die wir in der Reihe des Cyclo-heptans aufgefunden und für den Abbau des Suberons zum Cyclo-heptadien und -trien angewandt haben²⁾. Die Einwirkung von Dimethylamin auf Cyclo-heptendibromid hat nämlich Δ^3 -Dimethylamino-cyclo-hepten geliefert:

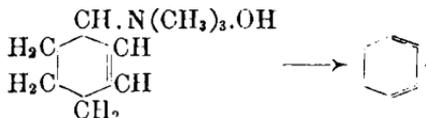


aus welchem bei erschöpfender Methylierung 1.3-Cyclo-heptadien hervorging.

Analog entsteht aus dem Dibromid des Tetrahydro-benzols das Tetrahydro-dimethylanilin:



Diese Base liefert ein quaternäres Ammoniumhydroxyd, das bei der Destillation in Trimethylamin und 1.3-Dihydro-benzol zerfällt:



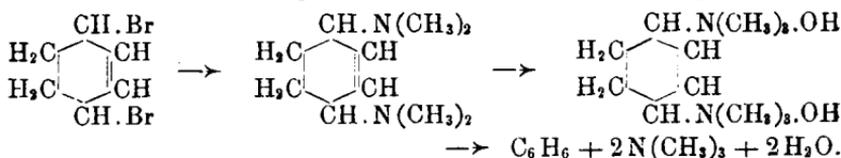
Durch diese Spaltung, die schon bei niedriger Temperatur ausgeführt werden kann, erhält man den Kohlenwasserstoff in ganz einheitlichem Zustand.

¹⁾ B. 44, 3423 [1911]. ²⁾ A. 317, 204 [1901].

Das 1.3-Cyclo-hexadien ist ein Kohlenwasserstoff, auf dessen Reindarstellung schon viel Arbeit verwendet worden ist. Am reinsten, indessen noch mit einem Gehalt an 1.4-Dihydrobenzol, hatten ihn C. Harries und W. Antoni¹⁾ durch trockne Destillation von phosphorsaurem Diamino-cyclohexan gewonnen. Als die vorliegende Mitteilung schon geschrieben war, erhielten wir durch das letzte Heft der »Berichte« davon Kenntnis, daß C. Harries²⁾ auf demselben Wege wie wir, nämlich mit Hilfe der Einwirkung von Trimethylamin auf Cyclo-hexendibromid, das 1.3-Dihydrobenzol dargestellt hat. Wir begnügen uns deshalb im experimentellen Teil damit, durch die Bestimmung der optischen Konstanten und namentlich der Wasserstoffaufnahme bei der Reduktion die Reinheit des Kohlenwasserstoffs zu bestätigen.

Das Dihydrobenzol addiert nach A.W. Crossley³⁾ 2 Atome Brom in der Stellung 1.4. Das Brom läßt sich durch 2 Aminogruppen ersetzen, welche die Einführung der zweiten und dritten Doppelbindung ermöglichen. Der Weg ist also hier parallel mit der Bildung von Tropiliden sowie von Cyclo-octatetraen.

Die Dissoziation der quaternären Base aus Tetramethyldiamino-cyclohexan erfolgt unter gewöhnlichem Druck bei 100°, bei einem Druck von 0.01 mm hingegen bei etwa 0°; sie liefert auch bei der vorsichtigsten Ausführung nur glatt Benzol und Trimethylamin:



Die Prüfung des gebildeten Kohlenwasserstoffes hat zu der Beobachtung geführt, daß Benzol in ganz reinem Zustand mit Platin und Wasserstoff perhydriert werden kann.

Wie alle Dehydrogenisations-Versuche in der Benzolreihe zu den gesättigten aromatischen Verbindungen geführt haben, so läßt sich auch mittels unserer so gelinden und raschen Reaktion mit den heutigen Methoden noch kein vom Benzol verschiedenes Cyclo-hexatrien erzeugen.

Falls es zwei isomere Benzole gibt, dann ist die Geschwindigkeit der Umwandlung des Cyclo-hexatriens in das zentrische Benzol sehr groß. Da diese Umwandlung unter den Versuchsbedingungen möglich ist, kann die neue Bildung von Benzol nicht als ein Argument für die Kekulé'sche Formel gelten.

¹⁾ A. 328, 88 [1903]. ²⁾ B. 45, 809 [1912]. ³⁾ Soc. 85, 1403 [1904].

Experimenteller Teil.

Darstellung von Cyclo-hexen.

a) Mit Oxalsäure. N. Zelinsky und J. Zelikow¹⁾ empfehlen die Gewinnung des Tetrahydro-benzols durch Erhitzen von Cyclohexanol mit Oxalsäure.

Unsere Ausbeuten nach diesem Verfahren beim Arbeiten mit großen Mengen blieben weit hinter der fast theoretischen Ausbeute der russischen Chemiker zurück, die mit nur 4 g Cyclohexanol gearbeitet haben. Die unbefriedigende Ausbeute erklärt sich durch die Beobachtung, daß eine reichliche Menge (wir isolierten z. B. 15 g aus 60 g Alkohol) Oxalsäure-di-cyclohexylester, $\begin{matrix} \text{COO.C}_6\text{H}_{11} \\ \text{COO.C}_6\text{H}_{11} \end{matrix}$ entstand, der hitzebeständig war; nur der primäre Oxalsäureester des Cyclohexanols wird als Zwischenprodukt für die Bildung des Kohlenwasserstoffes wirken.

Der Oxalsäureester des Cyclohexanols krystallisiert in quadratischen Blättchen vom Schmp. 42°; er ist in Alkohol und in Äther sehr leicht löslich.

0.6646 g Sbst.: 1.6212 g CO₂, 0.5237 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.10, H 8.72.

Gef. » 66.03, » 8.75.

b) Mit Kaliumbisulfat nach L. Brunel²⁾. Das Verfahren ist das beste für die Gewinnung des Cyclo-hexens; bei der Anwendung in großem Maßstab lieferte es 80 % der theoretischen Ausbeute an Kohlenwasserstoff vom Sdp. 81.3—83.0° bei 730 mm, als wir mit einem etwas Cyclo-hexanon enthaltenden Präparate von Poulenc Frères arbeiteten. Auch bei diesem Verfahren ist als Destillationsrückstand ein Nebenprodukt zu beobachten, nämlich der Äther des Cyclohexanols, ein dünnflüssiges Öl vom Sdp. 239—240° unter 727 mm Druck, 97—98.5° unter 8 mm.

0.1365 g Sbst.: 0.3975 g CO₂, 0.1464 g H₂O.

C₁₂H₂₂O. Ber. C 79.06, H 12.18.

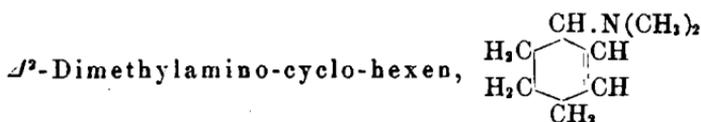
Gef. » 79.42, » 12.00.

Der Cyclo-hexyläther sollte identisch sein mit einer von W. Ipatiew und O. Philipow³⁾ bei der Reduktion von Phenol und von Phenyläther im Druckrohr mit Nickeloxyd und Wasserstoff beobachteten Verbindung, die als dicke Flüssigkeit vom Sdp. 275—277° beschrieben worden ist. Die Differenz ist uns nicht erklärlich.

¹⁾ B. 34, 3251 [1901].

²⁾ Bl. [3] 33, 270 [1905].

³⁾ B. 41, 1001 [1908].



Das Dibromid des Cyclohexens reagiert wie Cyclo¹eptenbromid in der Kälte gar nicht mit Dimethylamin in konzentrierter benzolischer Lösung und unterscheidet sich dadurch vom Dibromid des Dihydrobenzöls. Beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 110—115° erfolgte auch die Umsetzung des Amins mit dem Cyclo-hexenbromid.

Wir erhitzen 38.5 g Dibromid mit 6 Molen Dimethylamin in 18-proz. benzolischer Lösung 9 Stunden lang; beim Erkalten war die Flüssigkeit von krystallisiertem Hydrobromid erfüllt und der Röhreninhalt farblos. Wir zogen ihn mit Salzsäure aus und machten aus der mit Äther gewaschenen sauren Flüssigkeit die Base mit Alkali frei. Nach dem Trocknen ihrer ätherischen Lösung mit Bariumoxyd und Abdampfen erhielten wir 19.8 g (d. i. 75 % der Theorie) des narkotisch riechenden, leichtflüssigen Amins. Es destilliert als farblose (und an der Luft farblos bleibende), stark lichtbrechende Flüssigkeit zwischen 160.5—162.5° bei 725 mm, bei 89—91.5 unter 80 mm Druck.

0.1266 g Sbst.: 0.5818 g CO₂, 0.2250 g H₂O.

C₈H₁₅N. Ber. C 76.72, H 12.08.

Gef. » 76.54, » 12.15.

Die Base ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, noch schwerer in warmem. In schwefelsaurer Lösung entfärbt sie augenblicklich viel Permanganat.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem ziemlich leicht löslich und krystallisiert wasserfrei in Prismen vom Schmp. 185° (unter Zersetzung); in Alkohol ist es unlöslich.

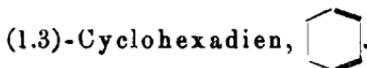
0.1551 g Sbst.: 0.0457 g Pt.

C₁₆H₃₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 29.54. Gef. Pt 29.47.

Das Jodmethylat krystallisiert schön aus Alkohol, worin es warm leicht löslich ist, in Nadeln vom Schmp. 173—174°; es ist in Wasser sowie in Chloroform sehr leicht, in Aceton äußerst schwer löslich.

0.1359 g Sbst.: 0.1197 g AgJ.

C₉H₁₈NJ. Ber. J 47.52. Gef. J 47.61.



A. Darstellung nach A. W. Crossley¹⁾ aus Cyclohexen-dibromid mit Chinolin. Das Präparat ist geeignet für die Gewinnung des kry-

¹⁾ Soc. 85, 1403 [1904].

stallisierten 1.4-Dibromids, aber es ist sehr unrein. Es enthält folgende Beimischungen:

1. Cyclo-hexen. C. Harries und von Splawa-Neymann¹⁾ haben es durch die Bildung von Adipinaldehyd mit Ozon nachgewiesen. Auch unsere Darstellungen enthalten Tetrahydrobenzol (47 %); dessen Dibromid blieb nämlich bei der Reaktion des rohen Dihydrobenzol-dibromids mit Dimethylamin in der Kälte unangegriffen.

2. Brom-cyclohexen. Dies ist unter gewissen Bedingungen der Reaktion von Cyclohexendibromid mit Chinolin von N. Zelinsky und A. Gorsky²⁾ aufgefunden worden. Wir haben auch die Bildung des ungesättigten Bromids (Sdp. unter 14 mm 48—53°, Bromgehalt 49.80 %) bemerkt, aber es scheint uns zweifelhaft, daß es die einzige bromhaltige Beimischung im Dihydrobenzol sei. Unsere Präparate des Kohlenwasserstoffs waren nach wiederholter Einwirkung von Chinolin und sorgfältiger Fraktionierung immer noch bromhaltig.

3. Benzol. Diese Beimischung, die noch nicht beobachtet worden ist, läßt sich vielleicht durch eine Reaktion des Cyclo-hexendibromids³⁾ mit Cyclo-hexadien bei Gegenwart von Chinolin verstehen:



Alle unsere zahlreichen Präparate des Dihydro-benzols nach Crossley addierten bei vorsichtiger Einwirkung von Brom in kalter verdünnter Lösung zu wenig Brom und zwar um 20—40 % zu wenig. Um den mit Brom nicht reagierenden Bestandteil zu isolieren, haben wir die Addition von Brom in einer verdünnten Lösung des Kohlenwasserstoffs in Brommethyl vorgenommen; 145 g rohes Dihydrobenzol addierten nur 70 % von einem Mol Brom.

Durch wiederholte Fraktionierungen, wobei es nur mit großem Verlust gelang, den Kohlenwasserstoff annähernd halogenfrei zu erhalten, isolierten wir über 20 g Benzol, durch eine Behandlung mit Magnesium und Eisessig befreiten wir es von etwas beigemischem Brommethyl. Das Benzol wurde durch Siedepunkt und Schmelzpunkt, sowie durch die Analyse identifiziert.

B. Reines Dihydro-benzol aus Dimethylamino-cyclo-hexen.

Die Destillation der quaternären Base führten wir unter vermindertem Druck, nämlich bei 115—118 mm, aus. Die Ammoniumbase

¹⁾ B. 42, 693 [1909].

²⁾ B. 44, 2312 [1911].

³⁾ Das Ausgangsmaterial von Cyclohexendibromid enthielt kein Dihydrobenzoldibromid, die Bildung des Benzols ist nicht auf eine derartige Beimischung zurückzuführen.

zerfiel bei 73—75° (Therm. in der Flüssigkeit) fast quantitativ in Cyclo-hexadien und Trimethylamin; sie hinterließ keinen Rückstand und bildete keine merkliche Menge von Tetrahydro-dimethylanilin zurück.

Das Dihydrobenzol destillierte bei 727 mm Barometerstand zwischen 78.3 und 78.8°; die Konstanten sind sofort nach der Destillation bestimmt worden. $D_4^{20} = 0.8404$ (nach Harries $d_{20}^{20} = 0.8421$, d. i. umgerechnet $d_4^{20} = 0.8406$).

0.2276 g Sbst.: 0.7496 g CO₂, 0.2042 g H₂O.

C₆H₈. Ber. C 89.93, H 10.07.

Gef. » 89.82, » 10.04.

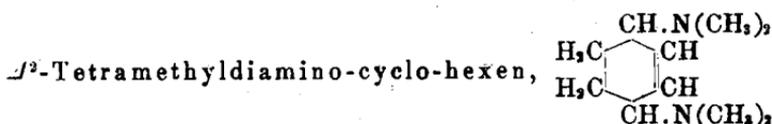
Molekularrefraktion und Dispersion: $n_D^{20} = 1.47439$, $n_a^{20} = 1.47025$, $n_\beta^{20} = 1.48516$, $n_\gamma^{20} = 1.49491$.

C₆H₈ | 2.

Ber. $M_D = 26.77$, $M_\alpha = 26.59$, $M_\beta = 27.19$, $M_\gamma = 27.55$, $M_{\gamma-2} = 0.97$.

Gef. » = 26.80, » = 26.59, » = 27.31, » = 27.78, » = 1.19.

Hydrierung. 3 g Dihydrobenzol haben bei Gegenwart von 0.3 g Platin unter 717 mm Druck bei 18° rasch 1890 ccm Wasserstoff aufgenommen (für 2 Mole berechnet 1888 ccm).



Aus dem von Crossley beschriebenen reinen 1.4-Dibromid des Dihydrobenzols, welches wohl die *cis-trans*-Verbindung darstellt, gewannen wir das Diamin durch Einwirkung von Dimethylamin in konzentrierter benzolischer Lösung. Die Reaktion erfolgte in der Kälte quantitativ. Die mit Bariumoxyd getrocknete Base destilliert unter 10 mm Druck zwischen 90.5° und 92.5° und unter 725 mm bei 219.5—223.5°; $d_4^0 = 0.920$.

0.2306 g Sbst.: 0.6037 g CO₂, 0.2453 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 0.3316 g CO₂, 0.1396 g H₂O.

C₁₀H₂₀N₂. Ber. C 71.38, H 11.99.

Gef. » 71.40, 71.43, » 11.90, 12.25.

Das Amin ist ein mit Wasser nur in der Kälte mischbares Öl von narkotischem Geruch; bei Luftzutritt bräunt es sich rasch, gegen Permanganat ist es unbeständig.

Platinchlorwasserstoffsäures Salz. Rhombenförmige Tafelchen, die sich um 240° schwärzen und sich bei 259—260° unter Aufschäumen zersetzen; krystallwasserfrei, in heißem Wasser schwer, in kaltem noch schwerer löslich.

0.0881 g Sbst.: 0.0299 g Pt.

C₁₀H₂₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 33.74. Gef. Pt 33.94.

Jodmethylat, $C_6H_5[N(CH_3)_3J]_2$. Mikroskopische quadratische Täfelchen vom Schmp. 236° (Zers.). In Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich (bei Siedehitze in $\frac{1}{3}$ Gew. Wasser), in heißem Alkohol ziemlich leicht, in Chloroform unlöslich.

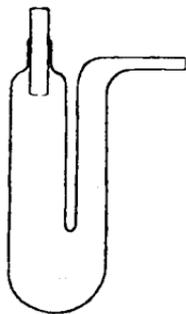
Benzol aus der quaternären Diammoniumbase.

Die aus dem Jodmethylat des Tetramethyldiamino-cyclo-hexen mit Silberoxyd erhaltene quaternäre Base zerfällt beim Eindampfen ihrer Lösung in Benzol und Trimethylamin.

Die Temperatur des Zerfalls ist durch den Druck bedingt, das Produkt der Reaktion ist davon unabhängig. Unter Atmosphärendruck erfolgt die Spaltung durch Eindampfen der Ammoniumbase bei einer Badtemperatur von $120-160^\circ$, während ein in die Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer von $98-104^\circ$ anstieg. Unter diesen Bedingungen betrug die Ausbeute an Benzol $80-85\%$ der Theorie; tertiäres Amin wird also nicht in beträchtlicher Menge zurückgebildet.

Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (20 mm Druck) erreicht die Temperatur der ohne Hinterlassung eines Rückstandes zerfallenden Ammoniumbase nur $40-45^\circ$, während die Badtemperatur von 80° auf 125° gesteigert werden mußte.

Sehr tief ließ sich die Dissoziationstemperatur herunterdrücken durch Anwendung des hohen Vakuums einer zweistufigen Geryk-Ölpumpe, deren Leistung wir durch Einschalten eines mit flüssiger Luft abgekühlten großen Gefäßes mit Tierkohle wesentlich erhöhten. Statt des altgewohnten, starken Erhitzens der Ammoniumbase ist es unter diesen Bedingungen notwendig, mit einer Kältemischung zu kühlen, um den Zerfall zu mäßigen. Bei einem Vakuum von $0.008-0.02$ mm Quecksilbersäule zeigte das Thermometer in der zerfallenden Ammoniumbase -3° bis $+5^\circ$.



Das Ammoniumhydroxyd befand sich in einem Jenenser Rundkolben, der wegen des heftigen Schäumens mit einem Steigrohr versehen war. Der Vorlage haben wir, um Verstopfung durch das kondensierte Eis zu verhüten, die in der Figur abgebildete Form gegeben und haben sie mit flüssiger Luft gekühlt. Zwischen Vorlage und Tierkohle war eine mit Phosphorpentoxyd beschickte Röhre angebracht.

Zunächst ist die konzentrierte Lösung der Base bei 0.2 mm Druck in einem Wasserbad von Zimmertemperatur gehalten und eingeeengt worden. Dann erst haben wir den Druck vermindert und mit großer Vorsicht die Spaltung ausgeführt. Wegen des starken Schäumens haben wir sie nicht

beendet und uns mit einer geringeren Ausbeute an Kohlenwasserstoff begnügt. Bei zu Ende geführten anderen Versuchen unter 0.2 mm Druck isolierten wir 4.5 g Benzol aus 33 g Jodmethylat, d. i. etwa vier Fünftel der Theorie. Den Inhalt der Vorlage haben wir vorsichtig aufgetaut, bis nach dem Eis auch der Kohlenwasserstoff geschmolzen war, und unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff war farblos und permanganatbeständig; er stimmte in allen Konstanten mit Benzol überein. Er addierte bei Gegenwart von Platin 6 Atome Wasserstoff; bei Anwendung in unverdünntem Zustand war der Verlauf der Hydrierung kein anderer als mit reinstem Benzol aus Teer.

188. Richard Willstätter und Daniel Hatt: Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Platin und Wasserstoff.

(Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.)

(Eingegangen am 20. April 1912.)

Hydrierung von Benzol.

Käufliches thiophenhaltiges Benzol (Benzol Sdp. 80—82° von Kahlbaum) nimmt bei Gegenwart von Platin in Eisessiglösung keinen Wasserstoff auf. Fügten wir ein paar Gramm Limonen hinzu, so wurde dieses quantitativ reduziert, aber 6—8-mal langsamer als Limonen in reiner Eisessiglösung.

Käufliches Benzol aus Benzoesäure wurde unverdünnt mit Platin und Wasserstoff bearbeitet. Es nahm rasch Wasserstoff auf, aber die Geschwindigkeit ging bald zurück. Als 30 % reduziert waren, stand der Prozeß still; nach Zusatz einer neuen Menge Platin wurden noch 15 % vom Kohlenwasserstoff hydriert. Auch diese Sorte Benzol scheint unrein, wenn auch thiophenfrei, zu sein; wahrscheinlich wird sie aus unreiner Benzoesäure gewonnen.

Reines thiophenfreies Benzol des Handels (Benzol zur Analyse, Kahlbaum) behandelten wir ohne Verdünnungsmittel mit Platin (1 g Benzol mit 0.6 g Pt); es wurde in 7 Stunden quantitativ hydriert. Mit viel weniger Platin läßt sich die Reduktion nicht vollständig ausführen; sie kommt zum Stillstand und läßt sich dann durch einen Zusatz von Eisessig wieder beleben, allerdings nicht zu Ende führen.

Bei der Ausführung dieser Reduktion in Eisessig kommt man mit viel weniger Platin aus; hingegen bedarf man bei der Hydrierung eigentlich ungesättigter Verbindungen weder des Eisessigs, noch eines anderen Verdünnungsmittels.