

413. N. D. Zelinsky, I. Titz und L. Fatejew: Weitere Studien über die Dehydrogenisations-Katalyse: Mehrkernige Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

Bekanntlich hat der eine von uns¹⁾ festgestellt, daß nur solche Sechsringe unter dem Einfluß des Kontaktes mit Palladium oder Platin leicht und glatt dehydrogenisiert werden, die hydrierte aromatische Formen darstellen. So erleidet z. B. ein ringförmiger Kohlenwasserstoff wie das 1,1-Dimethyl-cyclohexan²⁾, der sich nicht als hydro-aromatischer Kohlenwasserstoff betrachten läßt, auch keine Dehydrogenisations-Katalyse.

Vier-, fünf- und siebengliedrige Ringe lassen sich überhaupt nicht dehydrogenisieren und verhalten sich in dieser Beziehung wie die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Die Aktivierung der Wasserstoff-Atome findet somit nur bei Kohlenwasserstoffen von ganz bestimmter Struktur statt. Während der freie Wasserstoff durch Platin und Palladium leicht aktiviert wird und dadurch eine Hydrierung der ungesättigten Bindungen in der Fett- und aromatischen Reihe zustande kommt, ist die umgekehrte Erscheinung, die Dehydrogenisation, auf eine ganz bestimmte Form der gegebenen Verbindung beschränkt. Hier läßt sich ein inniger Zusammenhang zwischen der Form der Substanz und ihrer Fähigkeit zum Kontaktprozeß bemerken. Dem Cyclohexan und dessen Derivaten kann man deshalb mit Rücksicht auf die Leichtigkeit, mit welcher der Verlust von 6 Wasserstoff-Atomen vor sich geht, die Formel $[C_6H_6]H_6$ oder I geben, und zwar im Unterschied zu den anderen Ringen, deren Wasserstoff-Atome nicht aktivierbar und somit an den Kohlenstoff fester gebunden sind.

Diese Gesetzmäßigkeit ist vorläufig bei einzelnen Cyclohexan-Abkömmlingen festgestellt worden, gilt aber auch für das kondensierte System des Dekahydro-naphthalins, welches, wie Zelinsky und Turowa-Pollak³⁾ bereits gezeigt haben, mit äußerster Leichtigkeit in Naphthalin übergeht.

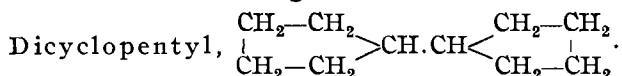
Es war nun von Interesse, die Dehydrogenisations-Phänomene auch bei polycyclischen Kohlenwasserstoffen zu studieren, wozu uns besonders die Beobachtung bewog, daß Phenyl-cyclopentan sich nicht dehydrogenisieren läßt, während Cyclohexyl-cyclopentan und 1-Methyl-3-cyclohexyl-cyclopentan eine Dehydrogenisierung erleiden, die sich auch auf den Pentamethylen-Ring erstreckt. Die Dehydrogenisierung des Pentamethylen-Ringes erschien aber in einem Falle, in welchem er als Bestandteil eines den Hexamethylen-Kern enthaltenden polycyclischen Gebildes auftritt, so unerwartet und unwahrscheinlich, daß wir uns zur Zeit mit der Synthese solcher bisher wenig zugänglichen Kohlenwasserstoffe befassen, um uns die Kontrolle unserer Beobachtung an einem größeren Versuchsmaterial zu ermöglichen.

Zur Klärung der uns interessierenden Frage untersuchten wir zunächst das Verhalten von einigen polycyclischen Verbindungen, die nicht-kondensierte Systeme gleichartiger Ringe bilden, bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

¹⁾ B. 44, 3121 [1911], 45, 3678 [1912], 56, 1249 [1923], 57, 48, 52, 667, 1066, 2055, 2059 [1924].

²⁾ B. 56, 1718 [1923]. ³⁾ B. 56, 1723 [1923], 58, 1298 [1925].

Beschreibung der Versuche.



Nach Mitteilung von J. Wislicenus⁴⁾ ist dieser Kohlenwasserstoff (in geringen Mengen) zuerst von Meiser erhalten worden, und zwar durch Einwirkung von Natrium auf Brom-cyclopentan. Von den Konstanten gibt Meiser nur den Sdp. 189—191° an. Bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes nach der Methode von Würtz-Fittig sind die Ausbeuten, wie wir uns überzeugten, in der Tat sehr klein; die Reaktion verläuft hauptsächlich in der Richtung einer Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von Cyclopenten. Wir entschlossen uns deshalb, die Synthese des Dicyclopentyls mittels seines Pinakons durchzuführen; aber auch letzteres entsteht bei der Reduktion von Cyclopentanon unter den üblichen Bedingungen nur in minimalen Mengen⁵⁾. In Erwartung größerer Pinakon-Ausbeuten führten wir die Reaktion ohne Kühlung durch und trugen Natrium in kleinen Stücken rasch in eine feuchte, ätherische Cyclopentanon-Lösung (Sdp.₇₅₀ 131°) ein; auf 70 g Keton verwendeten wir 100 g Natrium. Dabei trat jedoch merkliche Verharzung ein, und nach Entfernung des Äthers wurden nur 15 g Cyclopentanol erhalten, welches bei 141° überging. Die höher siedenden Anteile wurden bei 9 mm fraktioniert; hierbei wurden die Fraktionen 107—108° (16 g) und 108—110° (5 g), sowie eine Fraktion über 165° gesondert aufgefangen, welche letztere kristallinisch erstarrte. Die Fraktion 107—108° erwies sich nicht als das erwartete Pinakon, sondern als ein gesättigter Alkohol von der Zusammensetzung C₁₀H₁₈O. Wiederholte Versuche einer Reduktion des Cyclopentanons mit einem Überschuß an metallischem Natrium führten in keinem Falle zum Pinakon, sondern stets zu dem soeben erwähnten Alkohol, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

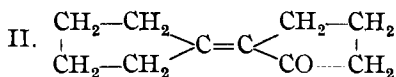
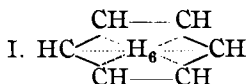
0.1126 g Sbst.: 0.3195 g CO₂, 0.1167 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.82, H 11.79. Gef. C 77.39, H 11.60.

Auch die übrigen Konstanten bewiesen, daß dem Alkohol die obige Formel beizulegen ist:

$d_4^{20} = 0.9862$; $n_D^{20} = 1.4903$; $M_D = 45.22$, ber. 45.50.

Der von uns gewonnene Alkohol — das Cyclopentyl-cyclopentanol — könnte entweder durch Wasser-Abspaltung und darauffolgende Reduktion eines sich primär bildenden ungesättigten Alkohols aus dem Pinakon entstehen (dann müßte die OH-Gruppe tertiär gebunden sein), oder durch Kondensation von Cyclopentanon zu einem ungesättigten Keton von der Zusammensetzung II, welches dann weiter zu einem gesättigten Alkohol



reduziert werden würde. Die letztere Vorstellung über den Mechanismus der Reaktion erscheint uns die größere Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, denn bekanntlich hat Wallach⁶⁾ eine solche Kondensation unter dem Ein-

⁴⁾ B. 32, 2054 [1899].

⁵⁾ Meiser (l. c.) hat aus 1.5 kg Cyclopentanon nur 14 g Pinakon erhalten.

⁶⁾ B. 29, 2963 [1896].

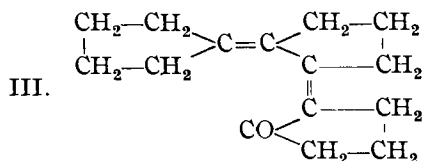
fluß von alkohol. Lauge oder von Natriumäthylat bereits beschrieben. Jedenfalls hatten wir, und zwar in ziemlich guter Ausbeute, eine Verbindung in der Hand, die in uns die begründete Hoffnung erweckte, von ihr aus einen Weg zum gesuchten Dicyclopentyl zu finden.

Wie bereits erwähnt, erstarrte die Fraktion über 165° (9 mm) krystallinisch. Nach wiederholtem Umlösen aus wäßrigem Alkohol zeigte das Material einen Schmelzpunkt von 76–77°, und die Analyse ergab:

0.0969 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₅H₂₆O. Ber. C 81.01, H 11.79. Gef. C 80.98, H 11.54.

Dieser komplizierte Alkohol ist offenbar durch Zusammenschluß von 3 Mol. Cyclopentanon zu dem Keton III und darauffolgende Reduktion des Kondensationsproduktes bis zur Grenze C₁₅H₂₆O entstanden.



Die Fraktionen 107–108° und 108–110° (9 mm), die in einer Menge von 21 g vorlagen, wurden in der Kälte mit 50 g Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt war, behandelt. Unter kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 20 g Zinkstaub eingetragen und der entstandene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Da das Produkt noch mit Permanganat reagierte, wurde es mit Wasserstoff bei 180–190° in Gegenwart von platinierter Kohle nachreduziert und einige Male über Natrium destilliert. Insgesamt wurden auf diesem Wege 7 g eines Kohlenwasserstoffes erhalten, von welchem die Hauptmenge bei 190–191° (korr.) überging. Der Kohlenwasserstoff, der nunmehr die Konstanten:

$d_4^{20} = 0.8780$; $n_D^{20} = 1.4711$; $M_D = 43.98$, ber. für C₁₀H₁₈ 43.98,

aufwies, verhielt sich gegen Permanganat und Brom völlig passiv und roch wie ein gut raffinierter Erdöl-Kohlenwasserstoff. Der Siedepunkt stimmt mit dem des Präparates von Meiser (189–191°) überein; wir hielten uns daher berechtigt anzunehmen, daß diese beiden Kohlenwasserstoffe chemisch identisch seien.

Dehydrogenisation: Mit Rücksicht auf das passive Verhalten der einzelnen Pentamethylen-Ringe gegen die Dehydrogenisations-Katalyse war eine Aktivierung der Wasserstoff-Atome auch beim Cyclopentyl-cyclopentan nicht zu erwarten. Doch stellte es sich heraus, daß beim Überleiten unseres Kohlenwasserstoffes über platinierter (30%) Kohle bei 300° reichliche Wasserstoff-Abspaltung bemerkbar war. Schon nach dem ersten Überleiten erschienen in der Vorlage Krystalle mit dem charakteristischen Geruch des Naphthalins. Alles in Arbeit genommene (5 g) „Cyclopentyl-cyclopentan“ ließ sich auf diese Weise leicht in einen einheitlichen, krystallinischen Kohlenwasserstoff überführen, der nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 82.5–83° schmolz und sich in der Tat als Naphthalin erwies:

0.1102 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₁₀H₈. Ber. C 93.09, H 6.31. Gef. C 93.97, H 6.36.

Das von Zelinsky und Turowa-Pollak⁷⁾ durch Dehydrogenisierung des Dekahydro-naphthalins dargestellte und ebenfalls aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Naphthalin schmolz bei derselben Temperatur von 82.5–83°. Es ist also zweifellos, daß der von uns aus Cyclopentyl-cyclopentanol dargestellte Kohlenwasserstoff sich einem Dehydrogenisierungs-Prozeß unterziehen ließ.

Dieser Versuch mußte zu dem logischen Schluß führen, daß unser „Dicyclopentyl (Cyclopentyl-cyclopentan)“ unter dem Einfluß des Kontaktes mit platinierter Kohle zunächst eine Isomerisation zum Dekahydro-naphthalin erlitt, wonach dann die Dehydrogenisierung zustande kam. Wir wiederholten hiernach die Darstellung des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ durch Reduktion des Cyclopentanons mit einem Überschuß an Natrium noch einige Male und erhielten hierbei immer wieder einen Kohlenwasserstoff, der bei der Dehydrogenisierung Naphthalin ergab.

Wir entschlossen uns nun, die Dehydrogenisierung auch auf eine Probe von Dicyclopentyl zu übertragen, die nach der Methode von Würtz-Fittig dargestellt war. Zu diesem Zweck wurde Cyclopentanol (Sdp. 140–141°) mit dem 3-fachen Volumen unter starker Abkühlung gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt; aus der anfangs homogenen Lösung begann dann bald, sich das Bromid abzuscheiden, dessen Bildung nach dem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht beendet war. Auf dieses zuerst von Wislicenus und Hentzschel⁸⁾ dargestellte Brom-cyclopentan (Sdp. 136–138°) ließen wir dann in ätherischer Lösung Natrium einwirken. Die Ausbeute war gering, ungeachtet dessen, daß wir mit bedeutenden Mengen Bromid und ohne Erwärmen arbeiteten. Das Hauptprodukt ist Cyclopentan. Doch konnten wir über einige Gramm Dicyclopentyl verfügen, das folgende Eigenschaften aufwies: Sdp. 188–189° (753 mm); Geruch angenehm, schwach terpentin-artig; gegen Brom indifferent; wird von Permanganat langsam oxydiert.

0.1367 g Subst.: 0.4365 g CO_2 , 0.1605 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.86, H 13.14. Gef. C 87.08, H 13.13.

$d_4^{20} = 0.8604$; $n_D^{20} = 1.4652$; $M_D = 44.44$, ber. 43.98.

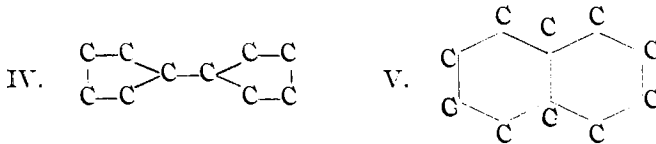
Ungeachtet des fast gleichen Siedepunktes, unterscheidet sich das aus Brom-cyclopentan und Natrium dargestellte Dicyclopentyl in seinen physikalischen Eigenschaften von dem „Dicyclopentyl“, welches aus dem oben beschriebenen Alkohol (Cyclopentyl-cyclopentanol) dargestellt wurde. Die Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als nicht identisch, was auch durch das Verhalten des eben beschriebenen Dicyclopentyls bei der Dehydrogenisations-Katalyse bestätigt wurde.

Dieser Kohlenwasserstoff verhält sich ganz passiv gegen platinierter Kohle und scheidet beim Überleiten bei 300° keinen Wasserstoff ab. Bei dieser Temperatur findet nur schwache Zersetzung unter dem Einfluß des Kontaktes statt. Die Refraktion wurde etwas niedriger ($n_{17} = 1.4563$), und von Naphthalin war keine Spur zu bemerken. Somit verhält sich das nach Würtz-Fittig durch Verkettung von zwei Pentamethylen-Ringen dargestellte Dicyclopentyl bei der Dehydrogenisations-Katalyse ebenso passiv, wie die monocyclischen Cyclopentan-Kohlenwasserstoffe. Der Kohlenwasserstoff, dessen

⁷⁾ B. 56, 1723 [1923], 58, 1298 [1925].

⁸⁾ A. 275, 324 [1893].

Struktur wirklich dem Dicyclopentyl entspricht, kann also unter dem Einfluß einer Kontaktsubstanz nicht zu Dekahydro-naphthalin isomerisiert werden, und dem aus Cyclopentyl-cyclopentanol entstehenden Kohlenwasserstoff kann dementsprechend auch nicht die Struktur des Dicyclopentyls zukommen; vielmehr ist klar, daß bei der Synthese dieses Alkohols oder bei dem Übergang des letzteren in den Kohlenwasserstoff in irgendeinem Moment eine tiefgreifende Isomerisation eingetreten sein muß, bei welcher sich die polycyclische Gruppierung IV der Kohlenstoff-Atome in das kondensierte System V des Naphthalin-Kernes umgewandelt hat.

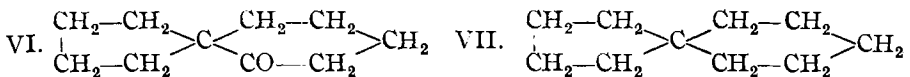


Einen Vergleich der physikalischen Konstanten der von uns dargestellten Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ mit denen des Dekahydro-naphthalins erleichtert die folgende Übersicht:

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}
Dicyclopentyl aus Cyclopentylbromid	188,5—189,5° (korr.)	0,8604	1,4652
Kohlenwasserstoff aus Cyclopentyl-cyclopentanol	190—191° (korr.)	0,8780	1,4711
<i>cis</i> -Dekahydro-naphthalin ⁹⁾	193°	0,8952	1,4805
<i>trans</i> - „ „	185°	0,8695	1,4696

Der aus Cyclopentyl-cyclopentanol dargestellte und bei der Dehydrogenisation leicht in Naphthalin übergehende Kohlenwasserstoff ist mithin, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form des Dekahydro-naphthalins. Unter dieser Annahme wird es klar, daß die Umgruppierung des ringförmigen Systems des Cyclopentyl-cyclopentanol in das des Naphthalins im Moment seiner Behandlung mit Jodwasserstoffsäure zustande kam.

Beachtet man aber, daß das Pinakon aus Cyclopentanon nach Meiser¹⁰⁾ in ein Pinakolin von spirocyclischer Struktur (VI) übergeht, so



kann man annehmen, daß nicht nur in saurem, sondern auch in alkalischem Medium eine solche Umwandlung stattfindet, und dann muß der aus dem beschriebenen Alkohol entstandene Kohlenwasserstoff das Spirodecan VII sein, oder mit anderen Worten: 1,1-Tetramethylen-cyclohexan. Wir wissen vorläufig nicht, wie sich die „Spirane“ bei der Dehydrogenisations-Katalyse verhalten. Unter der Voraussetzung einer solchen Struktur für unseren Kohlenwasserstoff müssen wir aber annehmen, daß in unserem Falle der Dehydrogenisierung eine Kondensation der Ringe — ein Übergang in Dekahydro-naphthalin — voranging, während welcher nicht ein, sondern zwei Ringglieder Bestandteile der beiden miteinander verschmolzenen Einzelringe werden.

⁹⁾ Angaben von Hüchel. ¹⁰⁾ B. 32, 2054 [1899].

3,3'-Dimethyl-dicyclopentyl.

Wir hatten die Absicht, auch diesen Kohlenwasserstoff unter Vermittlung des Pinakons aus dem 1-Methyl-3-cyclopentanon von Semmler¹¹⁾ darzustellen. Letzteres wurde durch Cyclisation der durch Oxydation des Pulegons erhältlichen Methyl-adipinsäure gewonnen. Die Reduktion geschah unter folgenden Bedingungen: Die ätherische Lösung des Ketons (20 g) wurde auf eine 30-proz. Lösung von Ätzkali (125 ccm) gegossen, worauf wir 23 g Natrium in kleinen Stücken und alsdann Wasser hinzufügten. Zu einem zweiten Versuch wurden 30 g Keton, 200 ccm 30-proz. Kalilauge und 39 g Natrium verwendet; die Reaktion wurde in siedendem Äther durchgeführt und das Natrium rasch zugegeben. So wurden 24 g 3-Methyl-1-cyclopentanol gewonnen, das bei 152—154° siedete, und außerdem ein Produkt, welches bei 13 mm eine Fraktion 124—126° (10 g) gab, die sich als ein gesättigter bicyclischer Alkohol erwies.

Die Mikro-analyse ergab: 3.6 mg Sbst.: 10.385 mg CO₂, 3.933 mg H₂O.

C₁₂H₂₂O. Ber. C 79.03, H 12.19. Gef. C 78.68, H 12.20.

Die übrigen Konstanten waren: $d_4^{14.5} = 0.9483$; $n_D^{14.5} = 1.4798$; $M_D = 54.56$, ber. für C₁₂H₂₂O 54.74.

Behufs Umwandlung in den Kohlenwasserstoff wurden 10 g dieses Alkohols mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub unter schwachem Erwärmen behandelt. Der entstandene Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abgetrieben und über Natrium umdestilliert. Der Hauptteil (5 g) ging bei 218—221° über; $n_{19} = 1.4774$. Da das Produkt, wenn auch schwach, noch mit Permanganat reagierte, so wurde es durch Überleiten über nickeliertes Aluminiumoxyd¹²⁾ im Wasserstoff-Strom bei 200° weiter reduziert. Der jetzt gewonnene Kohlenwasserstoff siedete bei 218—219° und wies auf:

$d_4^{18.5} = 0.8751$; $n_D^{18.5} = 1.4755$; $M_D = 53.51$, ber. für C₁₂H₂₂ 53.22.

4.169 mg Sbst.: 13.269 mg CO₂, 4.845 mg H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.66, H 13.34. Gef. C 86.81, H 12.73.

In Berührung mit platinierter (30%) Kohle war bei 300° eine energische Wasserstoff-Entwicklung zu bemerken. Das Kondensat krystallisierte vollständig aus; nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol wies das Dehydrogenisationsprodukt den konstanten Schmp. 91° auf.

0.1145 g Sbst.: 0.3881 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.0822 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0573 g H₂O.

C₁₂H₁₂. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.43, 92.34, H 8.06, 7.80.

Die Krystalle dieses Kohlenwasserstoffes lösen sich langsam in konz. Schwefelsäure, wobei gelbliche Färbung eintritt. Gegen Permanganat und Brom verhält er sich passiv; er gibt ein Pikrat vom Schmp. 130°.

Bei einem anderen Versuch wurde dieser Alkohol mit einem großen Überschuß an mit Jodwasserstoff gesättigter Essigsäure und Zinkstaub behandelt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff siedete bei 219—221° ($n_{18} = 1.4710$) und reagierte noch ganz schwach mit Permanganat. Er wurde deshalb im Wasserstoff-Strom über platinierter Kohle bei 180—190° nachreduziert. Jetzt ergab sich ein Siedepunkt von 217—219°.

$d_4^{18} = 0.8622$; $n_D^{18} = 1.4682$; $M_D = 53.56$, ber. für C₁₂H₂₂ 53.22.

0.1245 g Sbst.: 0.3967 g CO₂, 0.1427 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.66, H 13.34. Gef. C 86.92, H 12.82.

¹¹⁾ B. 25, 3517 [1892]. ¹²⁾ B. 57, 667 [1924].

Bei der Dehydrogenisation (Pt-Kohle) findet reichliche Wasserstoff-Abspaltung statt: der erste, in die Vorlage gefallene Tropfen kristallisierte aus, und später erstarrte fast die gesamte Menge des Kondensats. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol ergab sich ein Schmelzpunkt von $106.5-107^{\circ}$.

0.0926 g Sbst.: 0.3133 g CO_2 , 0.0644 g H_2O .

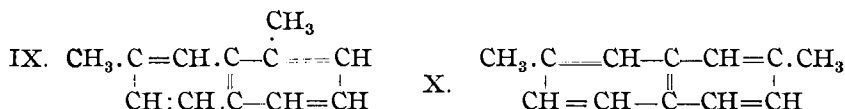
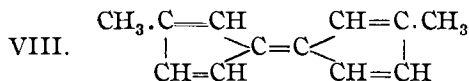
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.26, H 7.78.

In den Mutterlaugen von den voraufgegangenen Krystallisationen fanden sich kleine Mengen einer Substanz, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren bei $77-78^{\circ}$ schmolz und folgende Zusammensetzung aufwies:

0.1221 g Sbst.: 0.4132 g CO_2 , 0.0848 g H_2O . — Gef. C 92.30, H 7.77.

Das Pikrat des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. $106.5-107^{\circ}$ schmilzt bei 143° , während das Pikrat der Krystalle vom Schmp. $77-78^{\circ}$ sich bei 134° verflüssigt.

Wir erhielten somit aus dem bei der Reduktion des Methyl-cyclopentanons entstandenen bicyclischen Alkohol einen Kohlenwasserstoff, der bei der Dehydrogenisierung leicht 10 Atome Wasserstoff abgibt. Wir haben es also auch hier mit der bereits an dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ aus dem Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ beobachteten Erscheinung zu tun. Es fragt sich nun, welche von den drei möglichen Strukturformeln VIII—X unserem Kohlenwasserstoff zukommt?



Die Formel VIII ist wenig wahrscheinlich. Die Formeln IX und X könnten aber unserem Kohlenwasserstoff eher zukommen, da sich wenig dagegen einwenden läßt, daß wir es mit dem 1.7- oder 2.7-Dimethyl-naphthalin bzw. mit Gemischen dieser beiden Isomeren zu tun haben, die aus den ihnen entsprechenden Dimethyl-dekahydro-naphthalinen hervorgegangen sind. Solche Gemische können durch Isomerisation des polycyclischen Systems aus dem Alkohol $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ bei dessen Behandlung mit Jodwasserstoffsäure entstanden sein, denn dies ist, wie wir sahen, auch bei dem Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ der Fall, der bei der Reduktion des Cyclopentanons gebildet wird und bei entsprechender Behandlung mit Jodwasserstoff uns den durch Dehydrogenisation in Naphthalin überführbaren Kohlenwasserstoff geliefert hat.

Läßt man auf den Alkohol $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ einen Überschuß an Zinkstaub und rauchender wäßriger Jodwasserstoffsäure einwirken und reduziert den gebildeten Kohlenwasserstoff bei $200-225^{\circ}$ über palladinierter Kohle nach, so entsteht ein gegen Brom und Permanganat passiver Körper: Sdp. $217.5-219^{\circ}$ (760 mm), $d_4^{20} = 0.8594$, der ebenfalls sehr leicht dehydrogenisiert wird und dann einen Kohlenwasserstoff gibt, der nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei $75-76^{\circ}$ schmilzt und ein Pikrat vom Schmp. 122° liefert. Die Analyse bewies, daß hier ebenfalls ein Dimethyl-naphthalin vorliegt:

0.1101 g Sbst.: 0.3738 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₁₂H₁₂. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.58, H 7.94.

Von der Annahme ausgehend, daß die Isomerisierung zum kondensierten System des Dekahydro-naphthalins nur unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure zustande kommt, wirkten wir auf den Alkohol C₁₂H₂₂O mit Zinkstaub und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure ein. Der gewonnene Kohlenwasserstoff siedete bei 216–218° (760 mm); sein spez. Gew. war: $d_4^{20} = 0.8666$.

0.1080 g Sbst.: 0.3428 g CO₂, 0.1247 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.66, H 13.34. Gef. C 86.56, H 12.91.

Aber auch dieser Kohlenwasserstoff ließ sich im Kontakt mit platinierter Kohle bei 300° leicht dehydrogenisieren und gab ein Dimethylnaphthalin, welches nach 1-maliger Krystallisation bei 86–87° schmolz.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel mehr, daß auch BrH bei der Bildung des Kohlenwasserstoffes aus diesem Alkohol die Umgruppierung zweier miteinander verbundener Kerne in das kondensierte System des Dekahydro-naphthalins hervorzurufen vermag. Um nunmehr die Frage zu entscheiden, ob der Alkohol C₁₂H₂₂O schon an und für sich ein aus zwei Hexamethylen-Ringen kondensiertes Kohlenstoff-System darstellt oder nicht, haben wir folgende Versuche ausgeführt: Durch Dehydratation des Alkohols mittels Kaliumbisulfats bei 230–250° erhielten wir einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Menge nach dem Abtreiben mit Wasserdampf die Hälfte des in Arbeit genommenen Alkohols betrug. Er siedete bei 215–217° (760 mm); $d_4^{17} = 0.8676$.

0.1169 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.1269 g H₂O.

C₁₂H₂₀. Ber. C 87.69, H 12.31. Gef. C 87.46, H 12.14.

Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde im Wasserstoff-Strom über palladiierter Kohle bei 200° reduziert. Der erhaltene Körper zeigte den Sdp. 215–216° (korr.); sein Geruch war der eines reinen Erdöl-Kohlenwasserstoffes.

$d_4^{20} = 0.8451$; $n_D^{20} = 1.4570$; $M_D = 53.55$, ber. für C₁₀H₂₂ 53.22.

Beim Überleiten dieser Substanz über Pt-Kohle bei 300° findet keine Wasserstoff-Abspaltung statt. Das Kondensat gibt kein krystallinisches Dehydrogenisations-Produkt. Auch frisch bereitete, sehr aktive Pt-Kohle gab ein negatives Resultat. Hiermit ist bewiesen, daß der Alkohol C₁₂H₂₂O selbst, sowie daß der auf die beschriebene Weise aus ihm dargestellte ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoff als Derivate des Dicyclopentyls bzw. Spirodecans angesehen werden müssen.

Läßt man aber auf den in Rede stehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff HBr und Zinkstaub einwirken und reduziert dann das so gewonnene, bei 216–218° siedende Produkt mit Pt-Kohle bei 200° nach, so entsteht ein völlig gesättigter Körper von folgenden Eigenschaften:

Sdp. 214–215° (750 mm); $d_4^{15.5} = 0.8548$; $d_4^{20} = 0.8518$.

0.141 g Sbst.: 0.4468 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 88.66, H 13.34. Gef. C 86.42, H 13.35.

Schon nach dem ersten Überleiten des nach dieser Methode dargestellten Kohlenwasserstoffes über Pt-Kohle bei 300° krystallisierte das Kondensat aus, und das gewonnene Produkt zeigte bereits nach 1-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol einen konstanten Schmp. von 86–87°.

0.1010 g Subst.: 0.3422 g CO₂, 0.0718 g H₂O.
 C₁₂H₁₂. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.41, H 7.95.

Sein Pikrat schmolz bei 139⁰.

Dieser letztere Versuch beweist, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff bei der Anlagerung von BrH eine Isomerisierung erleidet und durch Zink zu einem Dimethyl-dekahydronaphthalin reduziert wird.

Um endgültig festzustellen, daß 3,3'-Dimethyl-dicyclopentyl, analog dem Dicyclopentyl, einer Dehydrogenisations-Katalyse nicht fähig ist, haben wir auch diesen Kohlenwasserstoff nach Würtz-Fittig synthetisiert.

Einem Gemisch von 3-Methyl-cyclopentanol (45 g) und Jod (86 g) wurde in der Kälte allmählich amorpher Phosphor (7 g) zugesetzt. Nach Beendigung der heftig verlaufenden Reaktion wurde das Gemisch noch gelinde erwärmt und das Jodid mit Wasserdampf übergetrieben. Die Hauptfraktion ging bei 104–105⁰ (75 mm) über. Hiernach wurden 12 g Natriumdraht mit einem Überschuß an trockenem Äther übergossen und 28 g des Jodids eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr energisch, so daß anfangs gekühlt werden muß, später ist aber äußere Erwärmung notwendig. Der Äther und das als Hauptprodukt entstandene Methyl-cyclopenten wurden am Dephlegmator von Vigreux abgetrieben. Der höher siedende Kohlenwasserstoff ging beim Fraktionieren bei 213–215⁰ über (3 g) und wies folgende Eigenschaften auf:

$$d_4^{20} = 0.8483; n_D^{20} = 1.4582; M_D = 53.48, \text{ ber. für } C_{12}H_{22} \text{ 53.22.}$$

Diese Konstanten liegen denen des Kohlenwasserstoffes, den wir durch Kontakt-Reduktion des ungesättigten Kohlenwasserstoffes aus dem Alkohol C₁₂H₂₂O dargestellt hatten, sehr nahe. Ebenso wie dieser Kohlenwasserstoff sich bei der Dehydrogenisations-Katalyse ganz passiv verhält, so tut dies auch das wie soeben beschrieben dargestellte 3,3'-Dimethyl-dicyclopentyl.

Bei der Reduktion von Carbazol mit JH haben J. Schmidt und A. Sigwart¹³⁾ einen Kohlenwasserstoff erhalten, den sie als 3,3'-Dimethyl-dicyclopentyl auffassen, und zwar als Isomerisationsprodukt von intermediär entstandenem Dicyclohexan. Dieser Kohlenwasserstoff weist zwar denselben Siedepunkt (213–214⁰) auf wie das soeben erwähnte 3,3'-Dimethyl-dicyclopentyl, unterscheidet sich aber im spez. Gew. und Brechungsindex — $d(20^0) = 0.8784$; $n_{20} = 1.4755$ — stark von unserem Präparat, so daß man die beiden Verbindungen nicht für miteinander identisch ansehen kann.

Aus allen beschriebenen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die polycyclischen Kohlenwasserstoffe, die als nicht-kondensierte Systeme zweier Pentamethylen-Ringe aufzufassen sind, erweisen sich, ebenso wie ihre einzelnen Bestandteile, der Dehydrogenisations-Katalyse nicht zugänglich.

2. Die polycyclischen Alkohole, die bei der Reduktion des Cyclopentanons und 3-Methyl-cyclopentanons mit einem Überschuß an Natrium entstehen, besitzen aller Wahrscheinlichkeit nach eine normale, dem Dicyclopentyl und seinen Derivaten entsprechende Konstitution.

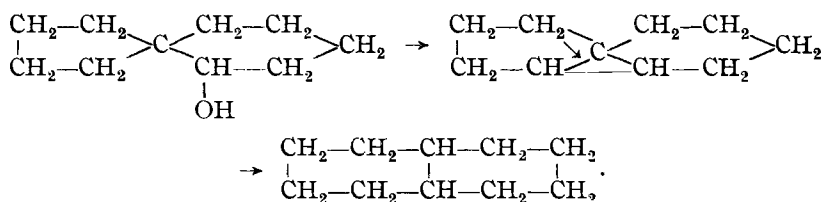
3. Die aus diesen Alkoholen entstehenden haloid-substituierten Kohlenwasserstoffe erleiden bei der Reduktion eine tiefgreifende Um-

¹³⁾ B. 45, 1779 [1912].

gruppierung, die zum kondensierten System des Dekahydro-naphthalins führt.

4. Es ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß schon diese Alkohole selbst Isomerisationsprodukte sind, und zwar vermutlich Derivate eines spirocyclischen Pinakolins.

Den Übergang von solchen Alkoholen unter dem Einfluß von Haloidwasserstoff und Zink in den hydrierten Naphthalin-Kern kann man sich in der Weise vorstellen, daß zunächst ein Trimethylen-Ring entsteht, der die beiden Ringsysteme dieser Kohlenwasserstoffe verbindet und sich dann später an anderer Stelle wieder öffnet:



5. Durch Dehydratation eines solchen spirocyclischen Alkohols kann der ungesättigte Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ dargestellt werden, der bei der katalytischen Reduktion das 1.1-Tetramethylen-cyclohexan liefern sollte; von letzterem als einem *gem*-disubstituierten Cyclohexan war aber eine Dehydrogenisierung nicht zu erwarten; denn Zelinsky und Delzowa¹⁴⁾ haben bereits früher bewiesen, daß z. B. das 1.1-Dimethyl-cyclohexan keine Dehydrogenisations-Katalyse erleidet.

Aus den angeführten Daten ist zu ersehen, daß die durch Reduktion der Kondensationsprodukte des Cyclo- und Methyl-cyclopentanons entstehenden Alkohole die Struktur von Derivaten des Dicyclopentyls oder vielleicht auch des 1.1-Tetramethylen-cyclohexans besitzen. Die aus diesen Alkoholen entstehenden Kohlenwasserstoffe sind aber nur dann von der gleichen Struktur, wenn der Übergang zu ihnen ohne Zuhilfenahme von Haloidwasserstoffsäuren geschieht.

Dicyclohexyl.

Das Dicyclohexyl verhält sich bei der Dehydrogenisations-Katalyse ganz anders als das Dicyclopentyl. Über das Dicyclohexyl haben bereits verschiedene Autoren berichtet: Borsche und Lange¹⁵⁾ geben für das Perhydro-diphenyl einen Siedepunkt von 235° an; Kurssanow¹⁶⁾ stellte dieselbe Temperatur und $d_4^{20} = 0.8644$ fest; Wallach¹⁷⁾ beobachtete beim Dicyclohexyl Sdp. 227°, $d = 0.869$ und $n_D = 1.4766$; Hell und Schaal¹⁸⁾ führten den Sdp. 234° und den Schmp. 4° an; Ipatiew¹⁹⁾ gibt für „reinstes Dicyclohexyl“ 240–241° an. Das auf verschiedenen Wegen gewonnene Dicyclohexyl weist mithin offenbar verschiedene Eigenschaften auf. Besonders stark weichen die Daten des Wallachschen, aus 2-Cyclohexyl-cyclohexanol durch Erwärmen mit JH dargestellten Produktes von dem Ipatiewschen, aus Diphenyl durch Reduktion unter hohem Druck gewonnenen Dicyclo-

¹⁴⁾ B. 56, 1717 [1923]. ¹⁵⁾ B. 38, 2769 [1905]. ¹⁶⁾ H. 34, 222 [1902].

¹⁷⁾ B. 40, 70 [1907]. ¹⁸⁾ B. 40, 4165 [1907].

¹⁹⁾ B. 40, 1287 [1907]; H. 39, 699 [1907].

hexyl ab. In dem Wallachschen Kohlenwasserstoff dürfte einer der beiden Hexamethylen-Ringe höchstwahrscheinlich zum Methyl-pentamethylen-Ring isomerisiert sein, wenn man ihn nicht als ein nach Sachse und Mohr²⁰⁾ theoretisch mögliches, geometrisches Isomeres des Cyclohexyl-cyclohexans betrachten will. Nach diesen Autoren sind nämlich mehrere spannungsfreie, stabile Formen des Cyclohexans möglich, bei denen die Schwerpunkte der Kohlenstoff-Atome nicht in einer Ebene liegen. Und tatsächlich gelang es vor kurzem Schrauth und Görig²¹⁾, drei Formen des „Bicyclohexans“ mit den Sdpp. 219–221°, 227–228° und 235–237° zu isolieren.

Ein Dicyclohexyl, das der normalen Struktur entspricht, wurde deshalb nach Würtz-Fittig synthetisiert. Das von einem unserer Mitarbeiter (W. Schwemberger) aus Cyclohexylbromid und metallischem Natrium in ätherischer Lösung gewonnene und sorgfältig getrocknete Präparat wurde fraktioniert und wies dann folgende Eigenschaften auf:

Sdp. 239.5–240° (korr.); $d_4^{20} = 0.8847$; $n_D^{20} = 1.4800$; $M_D = 53.38$, ber. für $C_{12}H_{18}$ 53.22.

Bei der Dehydrogenisierung dieses Dicyclohexyls über Pt-Kohle bei 300° spaltete sich viel Wasserstoff ab, und die Vorlage erfüllte sich mit Krystallen, die nach dem Umlösen bei 69° schmolzen und sich als Diphenyl erwiesen²²⁾.

Somit unterscheidet sich das Dicyclohexyl durch seine Dehydrogenisations-Fähigkeit scharf vom Dicyclopentyl und dem mit ihm isomeren 3,3'-Dimethyl-dicyclopentyl.

414. N. D. Zelinsky, I. Titz und M. Gaverdowskaja: Bildung von kondensierten Ringsystemen bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

In der voranstehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß Dicyclohexyl bei der Katalyse 12 Atome Wasserstoff verliert und in Diphenyl übergeht. Das geschieht schon bei niedriger Temperatur so vollständig und glatt, daß die Methode zur Darstellung des Diphenyls empfohlen werden kann. Es erscheint nämlich viel einfacher, aus dem leicht darzustellenden Dicyclohexyl direkt reines Diphenyl zu gewinnen, als es nach der bisherigen pyrogenen Methode¹⁾ durch wiederholtes Durchleiten von Benzol durch eiserne Röhren bei heller Rotglut herzustellen. Im Anschluß an diese Versuche interessierte uns das Verhalten eines polycyclischen Kohlenwasserstoffes bei der Dehydrogenisations-Katalyse, dessen Ringe miteinander nicht direkt verbunden sind.

Dehydrogenisation des Dicyclohexyl-methans.

Unser Präparat wies folgende Eigenschaften auf:

Sdp. 250–252° (korr.); $d_4^{20} = 0.8750$, $n_D^{20} = 1.4752$, $M_D = 58.05$, ber. für $C_{13}H_{24}$ 57.83.
0.1175 g Sbst.: 0.3741 g CO_2 , 0.1410 g H_2O .

$C_{13}H_{24}$. Ber. C 86.56, H 13.44. Gef. C 86.82, H 13.42.

²⁰⁾ B. 23, 1363 [1890]; Ph. Ch. 10, 203, 11, 185; J. pr. [2] 98, 315.

²¹⁾ B. 56, 1900 [1923]. ²²⁾ vergl. hierzu auch die folgende Mitteilung.

¹⁾ A. 172, 110, 174, 203 [1874], 209, 339 [1881], 230, 5 [1885]; Soc. 32, 552.