

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.

Diese Konstanten kommen den von Eykman²⁾ für das Dicyclohexyl-methan erhaltenen sehr nahe.

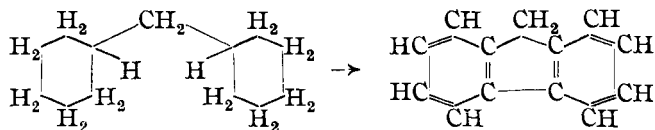
Aktive 30-proz. Pt-Kohle wurde, wie üblich, zunächst behufs Entfernung der Feuchtigkeit und vollständiger Reduktion des Platins im Wasserstoff-Strom erwärmt. Der Kohlenwasserstoff wurde dann bei 300° mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen in der Minute durch ein mit dem erwähnten Katalysator gefülltes Quarzröhrchen (L = 40 cm, D = 7 mm) geleitet. Es trat eine starke Abspaltung von Wasserstoff ein, und in der Vorlage erschienen Krystalle. Letztere wurden auf einen Tonteller gebracht und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 116°. Gut löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther, schwach fluoreszierend.

0.0970 g Subst.: 0.3358 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₁₃H₁₀. Ber. C 93.91, H 6.09. Gef. C 94.19, H 5.96.

Die Zusammensetzung und sämtliche Eigenschaften sprechen dafür, daß wir es mit Fluoren zu tun haben. Ein Gemisch unserer Krystalle mit Fluoren, das der eine von uns³⁾ synthetisch durch Kontakt-Kondensation des Acetylens dargestellt hatte, ergab denselben Schmp. 116°.

Im Kontakt mit Platin bei keineswegs hoher Temperatur verlor also das Dicyclohexyl-methan leicht nicht nur 12 Wasserstoff-Atome, wie theoretisch zu erwarten wäre, sondern 14. Es entstand ein orthokon-densiertes polycyclisches System mit einem Pentamethylen-Zwischenring:



Graebe⁴⁾ hat beobachtet, daß Fluoren beim Durchleiten von Diphenyl-methan durch eine glühende Röhre bei 700° durchaus nicht glatt entsteht, und daß bei 600° der Prozeß überhaupt nicht mehr eintritt; denn der größte Teil des Diphenyl-methans erleidet unter diesen Bedingungen eine tiefgreifende Zersetzung. Die Dehydrogenisations-Katalyse kann nun, wie wir sogleich sehen werden, die pyrogene Bildung des Fluorens ersetzen. Die Kontaktwirkung besteht in diesem Fall darin, daß bei einer um 400° niedrigeren Temperatur die Molekel des bei der Dehydrogenisierung zunächst entstehenden Diphenyls so deformiert wird, daß letzteres noch 2 H-Atome leicht verliert, um den Fluoren-Ring zu schließen.

Im Zusammenhange mit dieser Erscheinung war es von Interesse zu untersuchen, ob das Diphenyl-methan an und für sich im Kontakt mit Platin imstande ist, Fluoren zu geben.

Dehydrogenisierung des Diphenyl-methans.

Das Laboratoriums-Präparat (Schmp. 25–26°) wurde frisch umdestilliert (Sdp. 260–261°) und dann bei 300° über aktive Pt-Kohle geleitet, und zwar mit der Geschwindigkeit von 1 Tropfen in der Minute. Die Wasserstoff-Abspaltung war hierbei im Vergleich zum Dicyclohexyl-methan nur gering. In der Vorlage sammelte sich in reichlicher Menge ein krystalliner Kohlen-

²⁾ Beilsteins Handbuch V, 108 [1922].

³⁾ B. 57, 272 [1924]. ⁴⁾ A. 174, 194 [1874].

wasserstoff an, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 116° schmolz und sich auch nach allen übrigen Eigenschaften als Fluoren erwies.

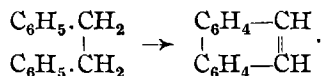
Dehydrogenisation des α,β -Diphenyl-äthans (Dibenzyls).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde nach Comey⁵⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid dargestellt. Durch schwaches Erwärmen wurden die Krystalle dann in den flüssigen Zustand gebracht und hierauf langsam, 1 Tropfen pro Minute, bei 300° über Pt-Kohle geleitet. Hierbei war eine Wasserstoff-Abspaltung zu bemerken. Das Kondensat krystallisierte in der Vorlage. Nach dem Umlösen aus Alkohol — die Lösung wies schwache Fluoreszenz auf — lag der Schmelzpunkt bei 99.5–100°.

0.1225 g Sbst.: 0.4249 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber. C 94.34, H 5.66. Gef. C 94.61, H 5.82.

Der Körper erwies sich als Phenanthren; die Ausbeute war sehr gut. Daß Phenanthren beim Durchleiten der Dämpfe von Dibenzyl durch eine glühende Röhre entsteht, hat bereits Graebe⁶⁾ festgestellt:



Dehydrogenisation des Dicyclohexyl- und Diphenyl-ketons.

Dicyclohexyl-keton, Sdp. 140–142° bei 11 mm, wurde bei 300° über Pt-Kohle (30%) geleitet. Unter starker Wasserstoff-Abspaltung entstand ein krystallines Kondensat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende Täfelchen vom Schmp. 116° bildete. Ein Gemisch dieser Krystalle mit Fluoren schmolz bei derselben Temperatur.

0.0769 g Sbst.: 0.2661 g CO₂, 0.0457 g H₂O.

C₁₃H₁₀. Ber. C 93.91, H 6.09. Gef. C 94.39, H 6.43.

Die Dehydrogenisation war also in diesem Falle von einer Reduktion begleitet, und an Stelle des zu erwartenden Fluorenonen erhielten wir Fluoren.

Bringt man unter denselben Bedingungen Diphenyl-keton (Benzophenon) in Kontakt mit Pt-Kohle, so wird keine Wasserstoff-Ausscheidung beobachtet, aber die Kondensation der Ringe geht unter gleichzeitiger Reduktion der Carbonylgruppe so vor sich, daß wiederum Fluoren (Schmp. 116°) entsteht.

Dehydrogenisation des Dicyclohexylamins.

Ein schon vor längerer Zeit dargestelltes und im zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrtes Sammlungspräparat (Sdp.₂₅ 142°), das als Nebenprodukt bei der Reduktion des Anilins in Gegenwart von Nickel nach Sabatier und Senderens gewonnen war, wurde zu unseren Versuchen benutzt. Beim Überleiten dieses Dicyclohexylamins über Pt-Kohle bei 300° war reichliche Wasserstoff-Abspaltung zu beobachten, und das Kondensat erstarrte krystallinisch. Beim Umlösen aus Benzol fielen stark lichtbrechende Täfelchen aus, die leicht sublimierten und bei 245.6° schmolzen.

2.640 mg Sbst.: 8.421 mg CO₂, 1.265 mg H₂O. — 8.201 mg Sbst.: 0.616 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₂H₉N. Ber. C 82.60, H 5.40, N 8.40. Gef. C 86.30, H 5.38, N 8.47.

⁵⁾ B. 23, 1115 [1890].

⁶⁾ A. 167, 161 [1873].

Der Körper gibt ein Pikrat: Rotstichig-orangefarbene, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 186.2°. Die Zusammensetzung, der Schmelzpunkt des Pikrats und die Bildung des Körpers aus Dicyclohexylamin sprechen dafür, daß wir Carbazol vor uns haben. Graebe⁷⁾, der das Carbazol durch pyrogene Zersetzung des Diphenylamins synthetisierte, gibt einen Schmelzpunkt von 238° an.

Ein reines, umkrystallisiertes Präparat von Kahlbaum schmolz bei 245°; bei dieser Temperatur schmolz auch das Gemisch mit unserem Präparat. Das von uns dargestellte Carbazol gab auch alle charakteristischen Farbenreaktionen, außer der folgenden: Es löst sich in konz. Schwefelsäure, ohne sie zu färben. Bringt man aber in eine solche Lösung ein Kryställchen von Natriumnitrit, so färbt sich die Lösung hellblau, was an die Diphenylamin-Reaktion erinnert. Ferner gab unser Präparat, analog dem Pyrrol und Indol, die Fichtenspan-Reaktion: Setzte man einen mit der heißen alkohol. Lösung getränkten Fichtenspan Chlorwasserstoff-Dämpfen aus, so färbte er sich intensiv rot. Wie das Carbazol, gab unser Präparat ferner eine blaue Färbung mit Isatin und konz. Schwefelsäure. Das Ausbleiben der gelben Färbung mit konz. Schwefelsäure bleibt für den von uns erhaltenen Körper charakteristisch, und wir haben die Überzeugung, daß diese Farbenreaktion nur das aus Anthracenöl abgeschiedene Carbazol aufweist. Das käufliche und in der Farbstoff-Industrie angewandte Carbazol wird aus Steinkohlen-Teer dargestellt und kann eine geringe Beimengung einer fremden Substanz enthalten, die ihrer Natur nach dem Carbazol nahesteht und von ihm schwer zu trennen ist. Denn obwohl wir das käufliche Carbazol einige Male aus Alkohol und Benzol umkrystallisierten und es auch sublimierten, bekamen wir doch jedesmal die gelbe Farbenreaktion mit Schwefelsäure. Nur das synthetische Carbazol aus Dicyclohexylamin gibt diese Reaktion nicht. Bei der Beschreibung des Carbazols aus Diphenylamin erwähnt Graebe die Reaktion mit Schwefelsäure übrigens nicht.

Dehydrogenisation des Diphenylamins.

Es war nun von Interesse, sich zu überzeugen, ob Diphenylamin im Kontakt mit Pt-Kohle bei relativ niedriger Temperatur ebenfalls Carbazol gibt. Zu diesem Zweck wurden die Dämpfe des Diphenylamins bei 300° über den Katalysator geleitet; dabei wurde wiederum Carbazol vom Schmp. 245.6° erhalten. Schwefelsäure wurde auch durch dieses Carbazol nicht gefärbt. Alle übrigen Reaktionen waren denen des aus Dicyclohexylamin dargestellten Präparates gleich. Die Bildung des Carbazols sowohl aus Dicyclohexylamin als auch aus Diphenylamin verläuft glatt und gibt gute Ausbeuten. Eine geringere Ausbeute erhielten wir dagegen, als wir Anilin in Kontakt mit Pt-Kohle brachten. Nach dem ersten Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt des so erhaltenen Carbazols 245°.

Aus den hier mitgeteilten Beobachtungen folgt, daß der pyrogene Bildungsprozeß der kondensierten cyclischen Systeme durch reine Kontaktreaktionen ersetzt werden kann, die bei viel niedrigerer Temperatur glatt und ohne gleichzeitige Entstehung von Produkten einer tieferegreifenden Zersetzung verlaufen.

⁷⁾ B. 5, 377 [1872]; A. 163, 346 [1872]. ⁸⁾ loc. cit.