

26. N. D. Zelinsky und I. N. Titz: Über die Dehydrogenisations-Katalyse von bicyclischen Kohlenwasserstoffen.

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

(Eingegangen am 1. Dezember 1930.)

Vor einigen Jahren¹⁾ berichteten wir über die Dehydrogenisations-Katalyse einiger bicyclischer Kohlenwasserstoffe und beschrieben unter anderem einen bei der Dehydrogenisation von Cyclohexyl-cyclopentan erhaltenen, bei 69.4° schmelzenden, krystallinischen Körper, dessen Analyse auf die Zusammensetzung C₁₁H₁₀ hinwies. Die erhaltene Verbindung hielten wir damals für das Produkt einer erschöpfenden Dehydrogenisation von Cyclohexyl-cyclopentan und sprachen ihr die Strukturformel I zu.



Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß bei der Dehydrogenisation des aus einem 6- und einem 5-gliedrigen Ringe bestehenden Systems der Verlust von Wasserstoffatomen des 6-gliedrigen Ringes das Gleiche bei dem 5-gliedrigen Ringe zu stimulieren vermöge. Das erhaltene Resultat schien aber mit allen bereits von uns für die Monocycloformen erkannten Erfahrungstatsachen im Widerspruche zu stehen. Bei der Wichtigkeit der Erkenntnis des Mechanismus von Dehydrogenisations-Prozessen schien daher eine ergänzende detaillierte Erforschung der Frage unumgänglich, ob ein mit dem Hexamethylenring verbundener Pentamethylenring befähigt sei, bei der Dehydrierung des Hexarings gleichfalls einer solchen Dehydrierung mit zu unterliegen.

Wir führten bereits²⁾ aus: „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 zurzeit mit der Synthese solcher bisher wenig zugänglichen Kohlenwasserstoffe befassen, um uns die Kontrolle unserer Beobachtung an einem größeren Versuchsmaterial zu ermöglichen.“ Im folgenden teilen wir nunmehr die endgültigen Resultate der Erforschung dieser Frage mit.

Das Cyclohexyl-cyclopentan stellten wir, wie aus der angeführten Veröffentlichung ersichtlich, aus dem tertiären Alkohol II dar, der seinerseits durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf Cyclopentanon gewonnen wurde. Da die Reaktion normal zu verlaufen schien, hegten wir bezüglich der Natur des aus dem tertiären Alkohol erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffs keine Zweifel. Bei näherer Untersuchung fiel uns aber die fast völlige Übereinstimmung des Schmelzpunktes unseres Dehydrogenisations-Produktes mit demjenigen des Diphenyls (69°) auf; in der Tat erwies sich nunmehr das betreffende Produkt als mit dem Diphenyl völlig identisch. Demnach war klar, daß die der Dehydrierung unterworfenen Verbindung kein Cyclohexyl-cyclopentan sein konnte, denn dieser Körper hatte bei der Dehydrierung nur Phenyl-cyclopentan ergeben können, das sich bei der Dehydrierung passiv verhält³⁾. Alles dies spricht

¹⁾ B. 58, 2755 [1925].

²⁾ B. 59, 2580 [1926].

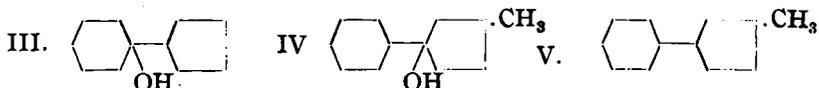
³⁾ B. 58, 2762 [1925].

dafür, daß unser bei 69.4° schmelzender, krystallinischer Kohlenwasserstoff nicht durch katalytische Dehydrogenisation von Cyclohexyl-cyclopentan entstanden, sondern daß er aus Dicyclohexyl hervorgegangen war, welch letzteres bei der Dehydrierung leicht in Diphenyl überzugehen vermag.

Die Analyse ergab: C 93.25, H 6.81; diese Werte liegen denen für C₁₁H₁₀ (92.90 und 7.10) und für C₁₂H₁₀ (93.50 und 6.50) gleich nahe.

Wie ist nun das Dicyclohexyl entstanden? Bei wiederholten Nachprüfungen des Reaktions-Verlaufs zwischen Cyclohexyl-magnesiumbromid und Cyclopentanon überzeugten wir uns, daß die Einwirkung von Magnesium auf eine ätherische Lösung von Cyclohexylbromid hauptsächlich nach dem Schema von Würtz-Fittig verläuft, unter Bildung von Dicyclohexyl, während die normale Magnesiumkomplexverbindung, welche das Cyclohexyl-cyclopentanol ergibt, nur in geringen Mengen als Nebenprodukt auftritt. Bei der Abspaltung der Elemente des Wassers durch Erwärmen mit wäßriger Oxalsäure erhielten wir zwar aus dem Gesamtprodukt der Reaktion einen Kohlenwasserstoff ungesättigten Charakters, dieser Kohlenwasserstoff machte aber nur einen geringen Teil des in der Hauptsache gebildeten Dicyclohexyls aus. Wir hatten daher nach der Reduktion im wesentlichen Dicyclohexyl mit nur geringer Beimengung von Cyclohexyl-cyclopentan unter den Händen.

Daraufhin änderten wir die Bedingungen der Synthese und ließen nunmehr Cyclopentyl-magnesiumchlorid auf Cyclohexanon einwirken;



aber auch in diesem Falle glückte es uns nicht, irgendwelche nennenswerten Mengen von dem tertiären Alkohol III zu erhalten, von dem aus wir zu dem Cyclohexyl-cyclopentan zu gelangen gehofft hatten.

Es sei noch hinzugefügt, daß unser Versuch, die normale magnesiumorganische Komplexverbindung vermittels der Einwirkung von Magnesium auf Cyclohexylbromid und 3-Methyl-cyclopentanon zu erhalten, gleichfalls negativ verlaufen ist. Auch hier wurde als Hauptprodukt nicht das 1-Cyclohexyl-3-methyl-cyclopentanol-(1) (IV), sondern Dicyclohexyl erhalten. Unter der Annahme⁴⁾, daß die Reaktion einen normalen Verlauf genommen hatte, isolierten wir auch hier als Endprodukt einen gesättigten Kohlenwasserstoff, den wir irrtümlicherweise als das 1-Cyclohexyl-3-methyl-cyclopentan ansprachen, während wir es in Wirklichkeit in der Hauptsache mit dem Dicyclohexyl zu tun hatten.

Die Dehydrogenisation der vermeintlichen Verbindung V sollte unserer damaligen Vermutung nach dann in der Weise vor sich gehen, daß bei der Dehydrierung der Methyl-pentamethylen-Ring, unter dem stimulierenden Einfluß des 6-gliedrigen Teils des bicyclischen Kohlenwasserstoffs, in das 6-gliedrige Ringsystem umgelagert würde, worauf als Hauptprodukt des Dehydrogenisations-Prozesses Diphenyl entstehen mußte. In Wirklichkeit aber stellte das Diphenyl das normale Produkt der Dehydrogenisation von Dicyclohexyl dar, welch letzterer Körper durch die Einwirkung von Magnesium auf das Cyclohexylbromid gebildet worden war.

⁴⁾ B. 58, 2762 [1925].

Zusammenfassend müssen wir nun auf Grund einer ganzen Reihe von uns unternommener Versuche, Hexa- und Pentamethylenringe mittels der für magnesium-organische Komplexe üblichen Methoden miteinander zu verketteten, feststellen, daß, gleichgültig ob wir, vom Cyclohexylbromid und dem Cyclopentanon oder vom Cyclopentylchlorid und dem Cyclohexanon ausgehend, die Verkettung der Ringe zu bewerkstelligen suchten, das Resultat als ein negatives zu bezeichnen ist. Dies wirkt umsomehr befremdend, als wir, vom Brom-benzol und Cyclopentanon ausgehend, mit Hilfe von Magnesium einen tertiären Alkohol erhalten hatten, welcher mit guter Ausbeute in das Phenyl-cyclopentan⁵⁾ umgewandelt wurde. Somit reagieren Phenyl-magnesiumbromid und Cyclopentanon miteinander in normaler Weise; dies aber ist nicht der Fall, wenn man das Brom-benzol durch das Brom-cyclohexan zu ersetzen versucht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Cyclohexyl-cyclopentan und dessen Dehydrogenisation.

Um das wirkliche Verhalten des Cyclohexyl-cyclopentans bei der Dehydrogenisation kennen zu lernen, stellten wir den Kohlenwasserstoff durch Hydrierung von Phenyl-cyclopentan dar. Letzteres erhielten wir synthetisch nach Friedel und Crafts durch Kondensation von Cyclopentylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Eine analoge Kondensation hat bereits Kursanoff⁶⁾ bei der Darstellung von Phenyl-cyclohexan durchgeführt. Unter den von ihm angegebenen Bedingungen brachten wir frisch dargestelltes Aluminiumchlorid, völlig trocknes Cyclopentylchlorid und über Natrium destilliertes Benzol zur Reaktion. Die Ausbeute an reinem Phenyl-cyclopentan betrug 54% d. Th. Sdp. 217°; $d_4^{20} = 0.9474$; $n_D^{20} = 1.5280$; $M_D = 47.48$, ber. für $C_{11}H_{14}$ 47.20.

0.1172 g Sbst.: 0.3867 g CO_2 , 0.0992 g H_2O .

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.35, H 9.65. Gef. C 89.97, H 9.47.

Im ganzen wurden 35 g dieses Kohlenwasserstoffes erhalten, der bereits von folgenden Autoren beschrieben worden ist:

Borsche und Menz⁷⁾: Sdp. 213—215°, $d^{17} = 0.958$, $n_D = 1.5320$; Bauer⁸⁾: Sdp. 214—215°, $d^{25} = 0.9432$, $n^{25} = 1.5286$; Braun und Deutsch⁹⁾: Sdp. 213—215°, $d_4^{20} = 0.9385$, $n^{20} = 1.5157$; Braun und Kühn¹⁰⁾: Sdp. 215°, $d_4^{20} = 0.9553$, $n^{25} = 1.5330$; Zelinsky und Titz^{11), 12)}: Sdp. 215—217°, $d_4^{19} = 0.9503$, $n^{19} = 1.5305$ bzw. Sdp. 217°, $d_4^{20} = 0.9474$, $n^{20} = 1.5280$. Wie ersichtlich, stimmen nicht alle angeführten Konstanten gut miteinander überein.

Durch Hydrierung des Phenyl-cyclopentans erhielten wir dann das Cyclohexyl-cyclopentan, dessen Konstitution nunmehr keinerlei Zweifel zuließ. Der Kohlenwasserstoff wurde bei 220—225° mit der Geschwindigkeit von 4 Tropfen in der Minute im Wasserstoff-Strom über platinisierte Kohle geleitet. Die Hydrierung war schon nach einmaligem Durchleiten der Substanz beendet, und das entstehende Cyclohexyl-cyclo-

⁵⁾ B. 58, 2761 [1925].

⁶⁾ A. 318, 309 [1901].

⁷⁾ B. 41, 205 [1908].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 166, 1684 [1913].

⁹⁾ B. 45, 1272 [1912].

¹⁰⁾ B. 60, 2557 [1927].

¹¹⁾ B. 58, 2761 [1925].

¹²⁾ vergl. diese Abhandlung.

pentan ging bei 214° restlos über; $d_4^{21} = 0.8780$; $n_D^{21} = 1.4728$; $M_D = 48.54$, ber. für $C_{11}H_{20}$ 48.60.

0.1472 g Subst.: 0.4677 g CO_2 , 0.1731 g H_2O .

$C_{11}H_{20}$. Ber. C 86.80, H 13.20. Gef. C 86.66, H 13.15.

Auf diese Weise ist es uns, nach vielen vergeblichen Versuchen, endlich gelungen, das in der Literatur noch nicht beschriebene Cyclohexyl-cyclopentan in reinem Zustande zu erhalten.

In erster Linie interessierte uns das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes bei der Dehydrogenisation. Bei dieser war endgültig festzustellen, ob in einem aus Cyclohexan und Cyclopentan bestehenden bicyclischen Kohlenwasserstoff der Cyclopentanring, unter dem stimulierenden Einfluß des Cyclohexanringes, imstande ist, zugleich mit letzterem der Dehydrogenisation zu unterliegen. Wir führten die Reaktion in der Weise durch, daß wir die Cyclohexyl-cyclopentan-Dämpfe bei 300° mit der Geschwindigkeit von 2 Tropfen Kohlenwasserstoff pro Minute über platiniierte Kohle leiteten. Bereits beim ersten Durchleiten fand reichliche Wasserstoff-Entwicklung statt, und nach dem dritten Hindurchleiten war der Brechungsindex = 1.5192. Die Hauptfraktion siedete bei $215-217^{\circ}$; höhere Fraktionen fehlten gänzlich, und Krystalle von Diphenyl waren auch nicht in Spuren aufzufinden. Beim wiederholten Überleiten über den Katalysator trat geringe Zersetzung ein, welche die Bildung ganz geringfügiger Mengen unter 215° siedender Anteile, sowie eine etwas niedrigere Refraktion des Katalysats (für Phenyl-cyclopentan ist $n^{20} = 1.5280$) verständlich macht.

Somit ist ersichtlich, daß bei der Dehydrogenisation von Cyclohexyl-cyclopentan nur der Hexamethylenring der Dehydrierung unterliegt, der Pentamethylenring aber intakt bleibt. Die für die einzelnen Ringe abgeleitete Gesetzmäßigkeit bleibt somit in Kraft auch für die bicyclischen Kohlenwasserstoffe, unter welchen ausschließlich solche Systeme einer vollen Dehydrogenisation fähig sind, welche nur aus Hexamethylenringen bestehen. In Systemen, welche zugleich einen Pentamethylenring enthalten, bleibt der letztere vom Dehydrogenisations-Prozeß unberührt. Dieser nunmehr aus einer ganzen Reihe von Beobachtungen abgeleitete Grundsatz kann daher als Gesetz angesprochen werden. Die Vermutung bezüglich des stimulierenden Einflusses eines Hexamethylenringes auf einen mit ihm in Verbindung stehenden Pentamethylenring und die Möglichkeit einer unter diesem Einfluß stattfindenden Isomerisation des Methyl-pentamethylenkes zum Hexamethylenring erfuhren keine Bestätigung.

Die Passivität der Pentamethylen-Kerne bicyclischer Systeme verschiedener Konstitution bei Dehydrogenisations-Prozessen sei noch durch folgende experimentellen Daten erläutert.

Darstellung von Phenyl-cyclopentyl-methan und Dehydrogenisation von Cyclohexyl-cyclopentyl-methan.

In diesen beiden Kohlenwasserstoffen sind die Ringe nicht unmittelbar, wie in den früher beschriebenen Fällen, sondern mittelst einer zwischen ihnen stehenden CH_2 -Gruppe miteinander verbunden. Wie bereits vor einigen Jahren von Zelinsky, Titz und Gawerdowskaja ausgeführt wurde, gibt die analoge Verbindung mit zwei Hexamethylenringen, d. h. also das Di-

cyclohexyl-methan, bei der vollen Dehydrogenisation Fluoren¹³⁾, wobei die Abspaltung von 14 Wasserstoffatomen nicht nur auf Kosten von Cyclohexylradikalen, sondern auch von den im Prozeß der Dehydrogenisation gebildeten Phenylgruppen zustande kommt, so daß ein kondensiertes cyclisches System — das Fluoren — mit dem zwischenliegenden Pentamethylenkern, resultiert. Das Fluoren wird im übrigen auch, wie wir gezeigt haben, bei der Dehydrogenisation von Diphenyl-methan erhalten.

Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Cyclopentylchlorid wurde das Phenyl-cyclopentyl-methan neben Dibenzyl (Sdp. 284⁰) und geringen Mengen Di-cyclopentyl (Sdp. 189⁰) gewonnen. Die drei Kohlenwasserstoffe wurden mittels wiederholter fraktionierter Destillation voneinander getrennt. Das Phenyl-cyclopentyl-methan siedete bei 233—235⁰; $d_4^{18} = 0.9345$; $n_D^{18} = 1.5206$; $M_D = 52.09$, für $C_{12}H_{16}(\frac{16}{3})$ ber. 51.82.

0.1450 g Sbst.: 0.4776 g CO₂, 0.1287 g H₂O.

$C_{12}H_{16}$. Ber. C 89.94, H 10.06, Gef. C 89.90, H 9.93.

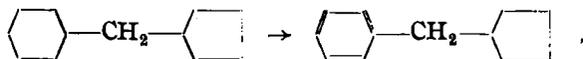
Wir versuchten nun, diesen in der Literatur noch nicht beschriebenen Kohlenwasserstoff zu dehydrieren, und leiteten zu diesem Zwecke seine Dämpfe mit der Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Minute bei 300⁰ über Pt-Kohle. Wasserstoff-Entwicklung war hierbei nicht zu konstatieren, und der Brechungsindex ($n^{18} = 1.5202$) änderte sich nicht. Somit unterliegt der Pentamethylenring des Phenyl-cyclopentyl-methans nicht der Dehydrogenisation.

Nummehr wurde der Kohlenwasserstoff bei 220⁰ mit der Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Minute im Wasserstoffstrom über Pt-Kohle hydriert; nach 3-maligem Überleiten über den Katalysator war die Hydrogenisation beendet. Das wiederholte Hydrieren im überschüssigen Wasserstoff erweist sich in einigen Fällen als notwendig, da bei so hohen Temperaturen zum Teil der umkehrbare Prozeß stattfinden kann. Das erhaltene Katalysat erwies sich aber als reines Cyclohexyl-cyclopentyl-methan vom Sdp. 225—227⁰; $d_4^{19} = 0.8789$; $n_D^{19} = 1.4775$; $M_D = 53.41$, für $C_{12}H_{22}$ ber. 53.22.

0.1680 g Sbst.: 0.5330 g CO₂, 0.1952 g H₂O.

$C_{12}H_{22}$. Ber. C 86.80, H 13.02, Gef. C 86.52, H 12.98.

Auch dieser Kohlenwasserstoff war bis jetzt unbekannt. Wie zu erwarten war, unterliegt er der Dehydrogenisation:



wenn man seine Dämpfe mit der Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Minute bei 300⁰ über Pt-Kohle leitet. Schon beim zweiten Durchleiten war der Prozeß als beendet zu betrachten ($n^{17} = 1.5221$), und wir erhielten fast völlig reines Phenyl-cyclopentyl-methan zurück: Sdp. 232—234⁰.

0.1462 g Sbst.: 0.4798 g CO₂, 0.1310 g H₂O.

$C_{12}H_{16}$. Ber. C 89.94, H 10.06, Gef. C 89.42, H 10.02.

Auch in diesem Falle blieb bei der Dehydrogenisation des Hexamethylenringes der Pentamethylenkern völlig passiv.

¹³⁾ B. 59, 2591 [1926].

Die Ergebnisse dieser, sowie unserer früheren Untersuchungen ermächtigen zu folgender Schlußfolgerung: Hexamethylenringe, welche einen integrierenden Bestandteil bicyclischer Kohlenwasserstoffe bilden, können völlig dehydriert werden — das stellt für diese Formen eine normale Erscheinung dar —, wogegen Pentamethylenringe als Bestandteile derselben bicyclischen Systeme einer Dehydrogenisation vollkommen unzugänglich sind.

Während Di-cyclohexyl-methan bei vollständiger Dehydrogenisation unter Verlust von 14 Wasserstoffatomen in Fluoren übergeht, verliert das analog konstituierte System des Cyclohexyl-cyclopentyl-methans nur 6 Atome Wasserstoff; es ist somit nicht befähigt, unter Abspaltung weiterer Wasserstoffatome ein dem Fluoren analoges kondensiertes System zu bilden.

Dieser ausschließlich Hexamethylen-Systemen eigene, mit voller Bestimmtheit zum Ausdruck kommende Mechanismus eines Dehydrogenisations-Prozesses gewinnt somit an allgemeiner Gültigkeit.

27. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über die Oxydation des 5-Oxy-camphers aus Campherol.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1930.)

Vor einiger Zeit haben wir¹⁾ das Campherol von Schmiedeberg und Meyer dadurch als ein Gemisch von 3-Oxy- und 5-Oxy-campher erkannt, daß wir beim Oxydieren Campherchinon (resp. Camphersäure) und das *p*-Diketo-camphan von Bredt und Goeb²⁾ erhielten. Später hat Ishidate³⁾ den 5-Oxy-campher selbst aus Campherol isoliert, der bei 218° schmolz und das $[\alpha]_D^{20} = +41.3^0$ besaß.

Beim wiederholten Umkrystallisieren des 5-Oxy-camphers aus Ligroin gelang es uns nun, den Schmp. auf 220° und beim Reinigen über das Acetyl-Derivat oder beim Kochen mit Kalilauge sogar auf 222° zu steigern. Beim Verfolgen des Oxydationsvorganges des 5-Oxy-camphers haben wir bald bemerkt, daß das *p*-Diketo-camphan von Bredt und Goeb nur dann entsteht, wenn man bei höherer Temperatur und bei Säure-Überschuß arbeitet. Wird die Oxydation bei niedriger Temperatur und in möglichst säure-ärmer Lösung ausgeführt, so bildet sich ein niedriger schmelzendes Präparat, welches sich als ein Gemisch des *p*-Diketo-camphans von Bredt und Goeb mit einer stereoisomeren Verbindung erweist. Gewöhnlich schmilzt es unscharf gegen 200°, und der Schmelzpunkt steigt umso höher, je mehr *p*-Diketo-camphan (Schmp. 210°) zugegen ist. Im Gegensatz zum *p*-Diketo-camphan (Schmp. 210°) entfärbt das neue Präparat Permanganat in wäßriger oder acetonischer Lösung und Brom in Chloroform. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig wird es aber zu *p*-Diketo-camphan stabilisiert und erscheint dann permanganat-beständig. Nicht nur in Lösungen, sondern auch in festem Zustande ist unser Präparat leicht autoxydabel. Eine wäßrige oder alkoholische Lösung, die längere Zeit gestanden hat, oder ein längere

¹⁾ B. 61, 533 [1928].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 101, 273.

³⁾ Ishidate, Journ. Pharmaceut. Soc. Japan 48, 77; C. 1928, II 654.