

**234. Costin D. Nenitzescu und Ion P. Cantuniari:
Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, VI. Mitteil.: Die
Umlagerung des Cyclohexans in Methyl-cyclopentan.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 1. Juli 1933.)

Über die Umlagerung des Cyclohexans in Methyl-cyclopentan findet man in der Literatur zahlreiche, zum Teil sich widersprechende Angaben.

Bei der für die Feststellung der Konstitution des Benzols wichtigen Hydrierung dieses Körpers mit Jodwasserstoff erhielt Wreden¹⁾ 1877 eine Verbindung, die er für Cyclohexan hielt, die aber später als ein Gemisch von Methyl-cyclopentan und Cyclohexan erkannt wurde²⁾. Bei der ähnlichen Behandlung von Chlor-, Jod- und Aminocyclohexan mit Jodwasserstoff entsteht ebenfalls Methyl-cyclopentan³⁾, dagegen erwies sich das Cyclohexan selbst als gegen Jodwasserstoff beständig⁴⁾. Beim Erhitzen einer cyclohexan-haltigen Erdöl-Fraktion in Kaliglas-Röhren, auf 300°, beobachtete Aschan einen teilweisen Übergang in Methyl-cyclopentan, dagegen nicht in Röhren aus gewöhnlichem Glase⁵⁾. Beim Erhitzen des Cyclohexans auf 500° und 100 Atm. in Gegenwart von Aluminiumoxyd erhielten Ipatiew und Dowgelewitsch⁶⁾ ein Benzin, aus welchem geringe Mengen Methyl-cyclopentan isoliert werden konnten. Bei der Destillation von Hexahydro-benzoesäure mit Zinkchlorid erhielt Zelinsky⁷⁾, an Stelle von Cyclohexan, Methyl-cyclopentan.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid, bei schwachem Erwärmen auf eine cyclohexan-haltige Erdöl-Fraktion wurde von Aschan⁵⁾ untersucht, welcher einen teilweisen Übergang in Methyl-cyclopentan feststellte. Ein großer Teil des Kohlenwasserstoffs verharzte. Im Gegensatz zu diesem Befund konnten Grignard und Stratford⁸⁾ beim Erwärmen des Cyclohexans mit Aluminiumchlorid, im Autoklaven auf 135—140°, keine Veränderung dieses Körpers beobachten.

Wie der eine von uns mit Ionescu⁹⁾ fand, kann das Cyclohexan unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids verschiedene Kondensations- und Dehydrierungs-Reaktionen eingehen. Die erhaltenen Ketone bzw. Kohlenwasserstoffe enthalten alle einen Methyl-cyclopentan-Ring. Kondensationsprodukte mit Cyclohexan-Ring konnten nicht festgestellt werden¹⁰⁾. Das nicht in Reaktion getretene Cyclohexan erlitt dabei keine Isomerisierung. Bei der Einwirkung von frisch sublimiertem, wasser-freiem Aluminiumchlorid auf Cyclohexan, bei Zimmer-Temperatur, konnte ebenfalls keine Entstehung tiefsiedender Produkte beobachtet werden⁹⁾.

Beim längeren Kochen von Cyclohexan mit Aluminiumbromid und -chlorid stellten Zelinsky und Turowa-Pollak¹¹⁾ eine Umlagerung in niedriger siedende Kohlenwasserstoffe fest. Die vier bei der Destillation getrennten Fraktionen wurden zwecks Entfernung des Cyclohexans katalytisch dehydriert und mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Aus dem Rest wurden nur geringe Mengen eines zwischen 68—70° siedenden Körpers isoliert, welchem die Struktur eines mit geringen Mengen eines gesättigten Kohlenwasserstoffs verunreinigten Dimethyl-cyclobutans zugesprochen wurde. Die Entstehung von Methyl-cyclopentan wurde als Zwischenprodukt, bei der Bildung des Dimethyl-cyclobutans, vermutet, doch konnte der Körper nicht isoliert werden. Ferner halten die genannten Autoren für möglich, daß die Fraktion 77—78° zum großen Teil aus „trans-Cyclohexan“ bestehe.

¹⁾ A. 187, 163 [1877]. ²⁾ Kishner, Journ. prakt. Chem. [2] 56, 364 [1897].

³⁾ Zelinsky, B. 28, 1028 [1895], 30, 388 [1897]; Markownikow, A. 302, 36 [1898], 307, 340 [1899].

⁴⁾ Markownikow, A. 302, 36 [1898]; Fortey, Journ. chem. Soc. London 73, 937 [1898]. ⁵⁾ A. 324, 10, 33 [1902]. ⁶⁾ B. 44, 2987 [1911]. ⁷⁾ B. 41, 2075 [1908].

⁸⁾ C. 1929, II 1285; Bull. Soc. chim. France [4] 35, 931 [1924].

⁹⁾ A. 491, 189 [1931].

¹⁰⁾ Nenitzescu u. Chicós, B. 66, 969 [1933].

¹¹⁾ B. 65, 1171 [1932].

Ausgangspunkt unserer Arbeit war die Beobachtung, daß frisch sublimiertes, wasser-freies Aluminiumchlorid in vielen Fällen anders wirkt als ein durch Zusatz von Wasser oder anderen Körpern „vergiftetes“ Präparat¹²⁾. In der Tat wird Cyclohexan beim mehrstündigem Kochen mit möglichst wasser-freiem Aluminiumchlorid praktisch nicht verändert. Dagegen wird Cyclohexan bei der gleichen Behandlung mit wasser-haltigem Aluminiumchlorid zu einem großen Teil in tiefersiedende Produkte verwandelt. In dieser Beobachtung scheint die Erklärung für einige der widersprechenden Angaben der Literatur zu liegen.

Nach Behandlung mit Aluminiumchlorid wurde das Cyclohexan gewaschen, getrocknet und mit Hilfe eines gut wirkenden Destillier-Aufsatzes fraktioniert. Etwa $\frac{1}{5}$ der ganzen Menge ging zwischen $73-76^{\circ}$ über, der Rückstand wurde vom neuen mit Aluminiumchlorid gekocht und wie oben behandelt, wobei wiederum die Fraktion $73-76^{\circ}$ isoliert wurde. Aus dieser Fraktion ließ sich ohne Schwierigkeit Methyl-cyclopentan in großer Menge und vorzüglicher Reinheit herausfraktionieren. Aus dem Vorlauf des Methyl-cyclopentans wurde eine zwischen $67-69^{\circ}$ siedende Fraktion isoliert, welche nach ihren Konstanten ein Gemisch von einem cyclischen und einem gesättigten Kohlenwasserstoff ist, wohl von Methyl-cyclopentan und *n*-Hexan. Wegen der zu geringen Menge ließ sich das Hexan nicht rein erhalten. Für das Auftreten eines Dimethyl-cyclobutans¹¹⁾ fanden wir kein Anzeichen.

Es wurde festgestellt, daß auch bei noch so langem Kochen mit Aluminiumchlorid, das Cyclohexan nicht vollkommen in Methyl-cyclopentan umgelagert werden kann. Vom ganzen Cyclohexan wird, wie oben erwähnt, nur etwa $\frac{1}{5}$ in tiefer siedende Produkte verwandelt. Diese Menge an Methyl-cyclopentan bildet sich nach etwa 3-stdg. Kochen und läßt sich nicht vermehren, auch wenn man das Kochen mehrere Tage fortsetzt. Entfernt man aber die tiefer siedende Fraktion, so läßt sich der Rückstand beim Kochen mit Aluminiumchlorid wieder zu $\frac{1}{5}$ in das tiefer siedende Isomere umwandeln. Die Erscheinung läßt sich beliebig wiederholen.

In Gegenwart von wasser-haltigem Aluminiumchlorid stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen ein:



Zur Bestätigung dieser Annahme wurde Methyl-cyclopentan mit Aluminiumchlorid gekocht, wobei dasselbe Gleichgewichts-Gemisch von Cyclohexan und Methyl-cyclopentan erhalten wurde wie aus Cyclohexan. Aus diesem Gemisch wurde reines Cyclohexan isoliert und einwandfrei identifiziert. Die Umlagerungs-Geschwindigkeit des Methyl-cyclopentans in Cyclohexan scheint merkwürdigerweise geringer zu sein als diejenige der umgekehrten Reaktion.

Das Gleichgewichts-Gemisch enthält, wie durch Vergleich der Brechungsindices festgestellt wurde, 22.8% Methyl-cyclopentan.

Der Übergang des Cyclohexans in Methyl-cyclopentan ist also nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, durch die geringere Spannung des Cyclo-

¹²⁾ Nenitzescu u. Cantuniari, B. 65, 1449 [1932].

pentan-Ringes bedingt. Im Gegenteil scheint das ebenfalls spannungslose Cyclohexan stabiler und reaktionsträger zu sein. Diese Umlagerungsreaktion dürfte, soweit wir dies urteilen können, der erste bekannte Fall von dynamischer Isomerie bei gesättigten Kohlenwasserstoffen sein.

Acyclische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. *n*-Hexan, erleiden durch Aluminiumchlorid ähnliche Umlagerungen, worüber wir demnächst berichten werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Umlagerung des Cyclohexans in Methyl-cyclopentan.

1500 ccm Cyclohexan wurden mit 500 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid und 13.6 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol.) Wasser versetzt. Nach 3-stdg. Kochen auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit dekantiert, gewaschen und getrocknet. Zur Fraktionierung wurde ein wirksamer Birektifikator von 55 ccm Länge verwendet, welcher durch einen 60 cm langen, mit Raschig-Ringen gefüllten Aufsatz verlängert wurde. Es wurde eine Fraktion 73–76° isoliert, welche 330 ccm betrug. Der Rückstand wurde im Kolben auf dasselbe Aluminiumchlorid zurückgegossen und vom neuen gekocht. Nach Waschen, Trocknen und Destillieren wurde wiederum die Fraktion 73–76° isoliert usw.

Aus der Fraktion 73–76° erhielten wir nach 2-maliger Destillation einen geringeren Vorlauf 67–71.3° (90 ccm) und eine Fraktion, welche zwischen 71.3–72.3° siedete. Ausbeute 350 ccm aus etwa 4 l Cyclohexan, wobei der größte Teil dieses Kohlenwasserstoffs zurückgewonnen wurde.

Die Fraktion 71.3–72.3° geht bei normaler Destillation fast vollkommen zwischen 71.1–71.5° über: $d_4^{20} = 0.7510$; $n_D^{20} = 1.40969$. Bei der Aufarbeitung des Vorlaufs wurden 15 ccm einer zwischen 67–69° siedenden Fraktion erhalten, während die Hauptmenge oberhalb 71.1° übergang. Die Fraktion 67–69° zeigte ein $n_D^{20} = 1.40191$. Waschen mit 10-proz. rauchender Schwefelsäure erniedrigte nur unwesentlich den Brechungsindex.

Zusammensetzung des Gleichgewichts-Gemisches.

Das, wie oben beschrieben, erhaltene Gleichgewichts-Gemisch zeigte nach dem Waschen und Trocknen folgende Konstanten: $d_4^{20} = 0.7710$; $n_D^{20} = 1.42035$; $n_D^{17.5} = 1.42305$. Zum Vergleich wurden 5 Gemische hergestellt aus Methyl-cyclopentan vom Sdp. 71.1–71.5° und Cyclohexan vom Sdp. 80–81°; $n_D^{17.5} = 1.42695$. Diese Gemische zeigen folgende Brechungsindizes:

1) 5 %	Methyl-cyclopentan:	$n_D^{17.5} = 1.42625$,
2) 10 %	„	„ = 1.42535.
3) 15 %	„	„ = 1.42445.
4) 20 %	„	„ = 1.42335.
5) 25 %	„	„ = 1.42275.

Daraus ergibt sich, daß im Gleichgewichts-Gemisch 22.8% Methyl-cyclopentan enthalten sind. Diese Zahl dürfte etwas kleiner als der wahre Gehalt an Methyl-cyclopentan sein wegen des nicht berücksichtigten Gehalts an Hexan.

Umlagerung des Methyl-cyclopentans in Cyclohexan.

150 ccm Methyl-cyclopentan, aus der Fraktion 71.3–72.3°, wurden mit 50 g Aluminiumchlorid und 1.3 ccm Wasser 30 Stdn. gekocht.

Das erhaltene Gleichgewichts-Gemisch zeigte die Konstanten: $d_3^{20} = 0.7681$; $n_D^{20} = 1.42135$. 100 ccm des Gemisches wurden fraktioniert destilliert und das Destillat in einem Meßcylinder aufgefangen. Es entstanden für je $1/2^0$ gleich große Fraktionen wie bei der Destillation, in derselben Apparatur, des aus Cyclohexan gewonnenen Gleichgewichts-Gemisches. Aus dem aus Methyl-cyclopentan erhaltenen Gemisch wurde Cyclohexan isoliert, welches folgende Konstanten aufwies: Sdp. $80-81^0$; $d_4^{20} = 0.7754$; $n_D^{20} = 1.42615$. Reines Cyclohexan zeigt nach Zelinsky¹³⁾: $d_4^{19.5} = 0.7788$; $n_D^{19.5} = 1.4266$. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde aus diesem Cyclohexan Adipinsäure vom Schmp. $149-150^0$ erhalten.

**235. Costin D. Nenitzescu und Dimitrie A. Isăcescu:
Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, VII. Mitteil.: Über
Hydrierungs-Erscheinungen bei der gewöhnlichen Friedel-Crafts-
schen Reaktion.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]
(Eingegangen am 1. Juli 1933.)

Im Gegensatz zu der Friedel-Craftsschen Kondensation von Halogenderivaten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, tritt bei der Umsetzung von Halogenderivaten mit Cycloparaffinen oder Paraffinen keine Kondensation der beiden Reaktions-Teilnehmer ein, sondern es erfolgt eine Dehydrierung-Hydrierungs-Reaktion, welche, für Cyclohexan, folgendermaßen formuliert wurde¹⁾:



Daß die Reaktionen dieser Art von der Friedel-Craftsschen Synthese nicht prinzipiell verschieden sind, geht unter anderem auch daraus hervor, daß bei der Umsetzung von Säurechloriden mit denselben gesättigten Kohlenwasserstoffen, neben der Reduktion der Säurechloride zu Aldehyden, auch ihre Kondensation mit den Kohlenwasserstoffen zu Ketonen, nach Art der Friedel-Craftsschen Keton-Synthesen, stattfindet^{1) 2)}, ferner auch daraus, daß, wie aus den Arbeiten von Scholl³⁾ bekannt ist, auch aromatische Ringe durch Aluminiumchlorid, unter Abspaltung von Wasserstoff, verknüpft werden. Der dabei entstandene Wasserstoff tritt nicht frei auf, sondern wird wahrscheinlich zu undefinierten Hydrierungsprozessen verbraucht.

Durch Aluminiumchlorid bewirkte, eindeutige Hydrierungs-Prozesse sind nur in sehr geringer Zahl bekannt⁴⁾. Um den Parallelismus der Reaktion in den Reihen der aromatischen und der gesättigten Kohlenwasserstoffe⁵⁾ nachprüfen zu können, schien es uns von Interesse, Reduktionsvorgänge auch bei der gewöhnlichen Friedel-Craftsschen Kohlenwasserstoff-Synthese aufzusuchen, und zwar mit Hilfe der von uns beobachteten guten Acceptor-Wirkung der Halogen-Derivate für Wasserstoff.

In der älteren Literatur sind mehrere Fälle beschrieben, in welchen, neben den normalen Kondensationsprodukten von Halogenverbindungen

¹³⁾ B. **34**, 2802 [1901]. ¹⁾ Nenitzescu u. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

²⁾ Nenitzescu u. Cantuniari, B. **65**, 807 [1932]. ³⁾ B. **55**, 324 [1922].

⁴⁾ Kränzlein, Aluminiumchlorid in d. Organ. Chemie, S. 83 [1932].

⁵⁾ vergl. Wertyporoch, A. **500**, 289 [1933].