

20. N. D. Zelinsky, Kurt Packendorff und E. G. Chochlowa: Über Darstellung und Verhalten des *gem.* Dimethyl-cyclohexans über Edelmetall-Katalysatoren.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. d. Staats-Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 26. November 1934.)

Bei dem Versuch, 1,1-Dimethyl-cyclohexan über Edelmetall-Katalysatoren zu dehydrieren, beobachteten Zelinsky und Djelzowa¹⁾, daß hierbei der Kohlenwasserstoff nicht verändert wird. Dieser Befund war vorherzusehen, da die Anwesenheit geminaler Methylgruppen eine bei Cyclohexan-Derivaten glatt verlaufende Abspaltung von 6 Wasserstoffatomen unter Übergang in den aromatischen Grund-Kohlenwasserstoff ausschließt. Wohl aber könnte ein aromatischer Kohlenwasserstoff entstehen, wenn außer Wasserstoff noch Methan abgespalten würde. In diesem Falle wäre Toluol neben Methan zu erwarten. Aus diesem Grunde war es interessant, die Dehydrierung des *gem.* Dimethyl-cyclohexans zu wiederholen.

Ein weiterer Grund, der uns veranlaßte, unsere Aufmerksamkeit diesem interessanten Kohlenwasserstoff zu widmen, war die von Zelinsky, B. A. Kasansky und A. F. Plate²⁾ gemachte Beobachtung, daß Cyclopentan-Kohlenwasserstoffe bei 300—350⁰ in Gegenwart von Edelmetall-Katalysatoren und Wasserstoff eine glatte hydrierende Ringsprengung erleiden. Da *gem.* Dimethyl-cyclohexan unter den Sechsring-Kohlenwasserstoffen eine Ausnahme-Stellung einnimmt, schien es nicht ausgeschlossen, daß dieser Kohlenwasserstoff unter den Bedingungen der Dehydrogenisations-Katalyse eine Ring-Sprengung erleiden würde.

Zur Darstellung des *gem.* Dimethyl-cyclohexans wählten wir einen Weg, der uns einfacher und wirtschaftlicher erschien, als die bisher für diesen Kohlenwasserstoff beschriebenen Darstellungs-Methoden. Zelinsky und Lepjösckin³⁾ gewannen diesen Kohlenwasserstoff aus dem Methyl-1-hepten-1-on-(5) über das 7-Acetyl-2-methyl-hepten-2-on-(6). Letzteres wurde mit konz. Schwefelsäure zu 1,1-Dimethyl-6-acetyl-cyclohexanon-(5) isomerisiert. Durch Hydrolyse mit verd. Pottasche-Lösung wurde die Acetylgruppe abgesprengt und das erhaltene Keton mit Natrium in Alkohol zu 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3) reduziert. Der erhaltene Alkohol wurde mit Jodwasserstoff in das entsprechende Jodid übergeführt und dieses mit Zink-Palladium reduziert.

Etwas weniger umständlich, ist der von Crossley⁴⁾ beschriebene Weg: 1,1-Dimethyl-dihydro-resorcin wird mit Phosphortrichlorid zu 3-Chlor-5-keto-1,1-dimethyl-cyclohexen-(4) umgesetzt. Letzteres wird mit Natrium in feuchtem Äther zu 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3) reduziert und mit Eisessig-Bromwasserstoff in das zugehörige Bromid verwandelt, das dann durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrigem Alkohol den Kohlenwasserstoff liefert. Nachdem der eine von uns gezeigt hatte, daß cyclische Ketone sich leicht katalytisch reduzieren lassen unter Entstehung der zugehörigen Alkohole (in untergeordneten Mengen auch der entsprechenden Kohlenwasserstoffe)⁵⁾ wurde für die Darstellung des *gem.* Dimethyl-cyclohexans dieser Weg besritten.

¹⁾ B. **56**, 1716 [1923].

²⁾ B. **66**, 1415 [1933].

³⁾ Journ. Russ. physikal.-chem. Ges. **45**, 615 [1912]; C. **1913**, II 2126.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **87**, 1497 [1907], **83**, 117 [1903].

⁵⁾ K. Packendorff, B. **67**, 905 [1934].

Dimethyl-dihydro-resorcin wurde in alkohol. Lösung (auch in wäßriger Suspension) bei 15–20° und geringem Überdruck (etwa 50 cm Wasser-Säule) hydriert. Als Katalysator wurde gemahlene Aktivkohle verwendet, die vor der Verwendung mit Platinchlorwasserstoffsäure in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt war. Hierbei entsteht nicht das zu erwartende 1.1-Dimethyl-cyclohexandiol-(3,5), sondern seltsamerweise ausschließlich 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3). Somit findet in diesem Falle eine vollständige Reduktion der einen Hydroxylgruppe statt. Der erhaltene Alkohol wurde durch Wasser-Entzug mittels Kaliumbisulfats in Dimethyl-cyclohexen-(2), bzw. in ein Gemisch von diesem Kohlenwasserstoff und 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3) übergeführt, wie aus der Refraktion dieses Gemisches zu schließen ist. Durch katalytische Reduktion des erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffes wurde schließlich *gem*-Dimethyl-cyclohexan erhalten.

Diese Darstellungs-Methode modifizierten wir insofern, als wir in Anlehnung an die von Crossley⁴⁾ das von ihm erstmals beschriebene 5-Keto-3-chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3) der katalytischen Reduktion unterwarfen. Hierbei erhielten wir ebenfalls 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3), das, wie vorstehend beschrieben, weiter verarbeitet wurde. Bemerkenswert ist, daß das Chlor-ke-ton mit befriedigender Geschwindigkeit nur in schwach saurer Lösung hydriert wird. Setzt man dem Reaktionsgemisch Alkali zu, um die bei der Reduktion gebildete Salzsäure abzustumpfen, so sinkt die Hydrierungs-Geschwindigkeit ganz beträchtlich. Andererseits muß bei der Hydrierung so viel Wasser oder Alkohol zugegen sein, daß die Säure-Konzentration nicht über 12% ansteigt, da sonst die Hydrierung ebenfalls zum Stillstand kommt. Diese Verfahren besitzen den Vorzug, daß sie sehr gute Ausbeuten liefern und außerdem wesentlich einfacher sind, als die eingangs beschriebenen.

Das nach unserer Methode erhaltene Dimethyl-cyclohexan besitzt Konstanten, die mit den in der Literatur für 1.1-Dimethyl-cyclohexan angegebenen vollständig übereinstimmen: Sdp.₇₅₂ 119.2–119.7°, 8 mm (v. Auwers: 125°/761 mm); $d_4^{21} = 0.7768$ (v. Auwers: $d_4^{17} = 0.7851$); $n_D^{21} = 1.4285$ (v. Auwers: $n_D^{24} = 1.489$)⁶⁾.

Nachdem wir den Kohlenwasserstoff in größter Reinheit dargestellt hatten, prüften wir sein Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse. Hierzu verwendeten wir einen Katalysator, dessen ausgezeichnet dehydrierende Wirkung an einer großen Anzahl verschiedener anderer Körper erwiesen war. Bei diesem Versuch erhielten wir dasselbe negative Resultat wie seinerzeit der eine von uns mit Djelzowa¹⁾. Der Kohlenwasserstoff blieb unverändert, selbst nach mehrmaligem Überleiten über den Katalysator. Eine ebensolche Resistenz zeigte dieser Kohlenwasserstoff beim Versuch, ihn hydrogenolytisch nach Zelinsky, Kasansky und Plate²⁾ zu spalten. Bei wiederholtem Überleiten über sehr gut hydrierende Katalysatoren in einer Wasserstoff-Atmosphäre, über Platin auf Kohle bzw. Palladium auf Ton, bei Temperaturen zwischen 305–330°, blieb der Kohlenwasserstoff unverändert.

⁶⁾ v. Auwers, Eisenlohr, Ztschr. physikal. Chem. **83**, 432; v. Auwers, Lange, A. **409**, 105.

Die relativ leichte hydrogenolytische Spaltbarkeit von Fünfring-Systemen läßt sich hierdurch erklären, daß in diesen noch geringe Spannungen vorhanden sind. Da Cyclohexan und dessen Derivate nicht mehr ein flächenhaft angeordnetes Ringsystem aufweisen, so sind die im Ring etwa noch vorhandenen Spannungen äußerst gering⁷⁾; demnach ist für diese Ringsysteme eine hydrogenolytische Spaltung nicht zu erwarten.

Diese Ansicht findet eine weitere Stütze in der Tatsache, daß Cyclopropan schon bei 50–70° über Platin Ringsprengung erleidet, während für die Sprengung des Cyclobutan-Ringes bereits 180° erforderlich sind⁸⁾. Man sieht also mit aller Deutlichkeit, daß ein Ringsystem um so leichter hydrogenolytisch gesprengt wird, je größer seine Spannung ist.

Beschreibung der Versuche⁹⁾.

Darstellung des 1,1-Dimethyl-3-oxy-cyclohexans.

1) 5 g Dimethyl-dihydro-resorcin wurden mit 0.25 g platinierter Kohle in 20 ccm Wasser suspendiert. Beim Schütteln unter normalem Druck und Zimmer-Temperatur wurde nur äußerst langsam Wasserstoff aufgenommen. Nach Zugabe von $\frac{1}{2}$ ccm konz. Salzsäure trat aber lebhaftere Wasserstoff-Aufnahme ein. Nach 8–10 Stdn. war in der Regel die Hydrierung beendet. Das erhaltene Gemisch wurde filtriert, der Katalysator mit Äther ausgewaschen und die wäßrige Schicht mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszugs wurde der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der erhaltene Alkohol siedete bei 101°/38 mm. Ausbeute nahezu quantitativ. —————

1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3), nach diesem Verfahren dargestellt, zeigte folgende Konstanten:

Sdp.₇₄₂ 183°; $n_D^{20} = 1.4570$; $d_4^{20} = 0.9073$.

Im Kälte-Gemisch erstarrt der Alkohol zu einer krystallinen Masse (lange Nadeln), die bei 11° schmilzt.

2) 5 g des nach Crossley⁴⁾ dargestellten Chlor-ketons wurden wie eben beschrieben hydriert, jedoch wurde 5-proz. Kalilauge zugesetzt, um den bei der Hydrierung entstandenen Chlorwasserstoff zu binden. Die Hydrierung verlief jedoch sehr langsam und kam bald zum Stillstand. Als der Versuch unter Weglassung der Kalilauge wiederholt wurde, ging die Hydrierung schnell bis zu Ende (in etwa 6 Stdn.). Man muß lediglich darauf achten, daß stets so viel Lösungsmittel zugegen ist, daß die Konzentration der bei der Reaktion gebildeten Salzsäure 11% nicht übersteigt, da, wie weitere Versuche zeigten, bei einer Säure-Konzentration von etwa 12.5% die Hydrierung praktisch zum Stillstand kommt⁵⁾. Nach beendeter Reaktion wurde wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute ist auch in diesem Fall nahezu quantitativ (bezogen auf Chlor-keton). Die Konstanten stimmen mit denjenigen des aus Dimedon erhaltenen Alkohols fast genau überein:

Schmp. 11.5°; Sdp.₇₆₀ 184°; $n_D^{20} = 1.4572$; $d_4^{20} = 0.9076$.

⁷⁾ E. Mohr, Journ. prakt. Chem. [2] **98**, 315.

⁸⁾ Tanatar, Ztschr. physikal. Chem. **41**, 735; Willstätter, Bruce, B. **40**, 3988 [1907].

⁹⁾ Diplomarbeit von Frau E. G. Chochlowa.

Darstellung des 1.1-Dimethyl-cyclohexens.

20 g 3-Oxy-1.1-dimethyl-cyclohexan und 5 g entwässertes Kaliumbisulfat wurden in einem Rundkölbchen mit aufgesetztem Dephlegmator mit freier Flamme erhitzt. Das Produkt zeigte Kohlenwasserstoff-Geruch, wurde jedoch zur Sicherheit ein zweites Mal der Destillation über Bisulfat unterworfen. Das Destillat wurde vom Wasser abgetrennt, über Natrium getrocknet und über Natrium destilliert. Ausbeute 12 g.

Sdp._{752.8} 118.5—120°; $n_D^{20} = 1.4439$; $d_4^{21} = 0.7970$.

C_8H_{14} . Ber. Mol.-Refrakt. 38.48. Gef. Mol.-Refrakt. 36.65.

Darstellung des 1.1-Dimethyl-cyclohexans.

10 g 1.1-Dimethyl-cyclohexen wurden mit 0.25 g platinierter Aktivkohle in der Schüttel-Ente in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die sehr lebhaftete H_2 -Aufnahme war nach 2 Stdn. beendet, nach einer weiteren Stunde, während welcher noch geschüttelt wurde, filtrierte man von dem Katalysator ab, wusch ihn mit Äther aus und fraktionierte über Natrium. Es wurden 8 g 1.1-Dimethyl-cyclohexan erhalten.

Sdp._{752.8} 119.2—119.7°; $n_D^{20} = 1.4285$; $d_4^{21} = 0.7786$; für C_8H_{16} ber. Mol.-Refrakt. 36.98, gef. Mol.-Refrakt. 37.15.

Für den Versuch, den erhaltenen Kohlenwasserstoff zu dehydrieren, wurde ein Platin-Katalysator verwendet, der ganz ausgesprochenes „Dehydrierungs-Vermögen“ besaß, d. h. Benzol unter den optimalen Bedingungen der Hydrierungs-Katalyse nicht hydrierte, dafür aber Cyclohexan äußerst lebhaft zu dehydrieren vermochte, d. h. der Katalysator arbeitete selektiv. Der Katalysator wurde so hergestellt, daß Aktivkohle mit Platinchlorwasserstoffsäure getränkt und bei 150° mit Wasserstoff reduziert wurde¹⁰⁾. Vor dem Versuch wurde der Katalysator geprüft, indem Cyclohexan mit einer Geschwindigkeit von 6 Tropfen in der Minute über ihn geleitet wurde (bei 300°, Schichtlänge 35 cm). Cyclohexan, $n_D^{20} = 1.4282$, wurde nach 1-maligem Überleiten über den Kontakt vollständig dehydriert: $n_D^{20} = 1.5005$.

1.1-Dimethyl-cyclohexan wurde mit derselben Geschwindigkeit bei der genannten Temperatur der Dehydrierung unterworfen, jedoch war der Brechungsindex (bei 20°) unverändert geblieben: 1.4281. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 330° wiederholt, jedoch war auch hierbei keine Veränderung des Brechungsindex wahrzunehmen. Ebenso erfolglos verlief der Versuch mit Kohlendioxid als Treibgas.

Für die Versuche der hydrogenolytischen Spaltung wurde ein Katalysator gewählt, der nach dem üblichen Verfahren hergestellt war und Benzol ($n_D^{20} = 1.5005$) bei 180° und einer Geschwindigkeit von 20 Tropfen in der Minute vollständig zu Cyclohexan ($n_D^{20} = 1.4290$) hydrierte.

Das 1.1-Dimethyl-cyclohexan wurde bei 300°, bei einem weiteren Versuch bei 330°, mit einer Geschwindigkeit von 3 Tropfen in der Minute bei Gegenwart von Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Auch bei mehrfachem Wiederholen des Versuchs blieb der Kohlenwasserstoff unverändert, es trat keine Ringsprengung ein, wie dieses bei Cyclopentan und dessen Derivaten der Fall ist¹¹⁾.

¹⁰⁾ B. 67, 1388 [1934].

¹¹⁾ Nach nicht veröffentlichten Untersuchungen des einen von uns mit B. A. Kazansky.