

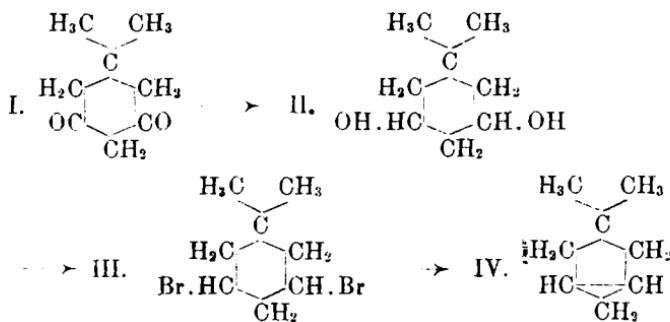
Affinitäten vorhanden sind, die zu dem polymeren Triformoxim ( $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}_3$ ) führen, ist in unseren Salzen eine ähnliche Verteilung der Affinitätskräfte annehmbar und somit die Analogie zwischen diesen nach Farbe und Beständigkeit gleich auffallenden Stoffen mit den Di-oximen gegeben.

175. N. D. Zelinsky und A. E. Uspensky:  
Über das Dimethyl-3,3-bicyclo-[0.1.3]-hexan, seine Synthese  
und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.

(Eingegangen am 7. April 1913.)

Das für unseren Zweck notwendige Ausgangsprodukt wurde mit geringen Abweichungen nach Vorländer<sup>1)</sup> durch Kondensation von Natrium-malonsäureester mit frisch destilliertem Mesityloxyd hergestellt. Um das Dimethyl-hydroresorcin (Formel I) vollständig rein zu erhalten, genügt es, dasselbe einmal aus siedendem Benzol, worin es gut löslich ist, umzukristallisieren; in kaltem Benzol ist seine Löslichkeit dagegen gering.

Wir beabsichtigten, zum bicyclischen Kohlenwasserstoff durch folgende, bisher noch nicht ausgeführte Reaktionen zu gelangen:



Dimethyl-(1,1)-cyclohexandiol-(3,5) (Formel II).

Nach einigen erfolglosen Versuchen der Reduktion des Dimethyl-hydroresorcins durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Kohlensäure, wählten wir folgendes allgemeine Verfahren, welches ein gutes Resultat lieferte.

<sup>1)</sup> A. 294, 273, 314 [1896]. Die Beschreibung der Darstellung dieser Verbindung siehe: H. Meyer, »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen«, Berlin 1909.

In einem mit Rückflußkühler verbundenen und in einem Ölbad befindlichen Kolben wurden 10 g Dimethyl-hydroresorcin in 220 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Temperatur des Ölbades wird die ganze Zeit auf 110° gehalten und die Reduktion durch metallisches Natrium im Überschuß (18 g) ausgeführt, welches in kleinen Stücken durch den Kühler ziemlich rasch eingeführt wird. Wenn das Natrium sich vollständig gelöst hat, scheidet man das gebildete Glykol ab. Der ganze Reduktionsprozeß dauert 45 Minuten. Wir nahmen gewöhnlich 10 Reduktionen nacheinander vor und gingen dann erst an die Abscheidung des Glykols. Das Reaktionsgemisch wird mit schwacher Schwefelsäure neutralisiert: das entstandene Glaubersalz wird abfiltriert und mit Alkohol gut ausgewaschen. Das alkoholisch-wässrige Filtrat wird mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, die alkoholische Schicht über geschmolzener Pottasche getrocknet und der Alkohol verjagt. Der Rückstand wird der Krystallisation aus einem Gemisch von 2 Volumen Benzol und einem Volumen Aceton unterworfen, worin das krystallinische Reaktionsprodukt sich gut löst, während die harzigen Beimengungen, welche bei der Reduktion des Dimethyl-hydroresorcins immer in unbedeutender Menge entstehen, kaum löslich sind.

Nach einmaliger Krystallisation wird ein vollkommen reines Präparat mit 90 % der theoretischen Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 145—146°.

0.198 g Sbst.: 0.4847 g CO<sub>2</sub>, 0.1991 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.61, H 11.19.

Gef. » 66.79, » 11.26.

Dimethyl-(1.1)-cyclohexandiol-(3.5) bildet schneeweisse, glänzende Krystalladeln, bisweilen von 2—3 cm Länge. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol, schwer löslich in Äther, etwas besser in Benzol und Chloroform. Das beste Lösungsmittel für die Krystallisation ist die oben erwähnte Mischung von Benzol und Aceton. Das Glykol hat einen scharf ausgesprochenen süßen Geschmack.

#### Dimethyl-(1.1)-dibrom-(3.5)-cyclohexan (Formel III).

Je 9 g Glykol wurden mit 15 g Phosphortribromid im zugeschmolzenen Glasrohr gegen 6 Stunden auf 110—120° erhitzt. Am nächsten Tage wurden die Röhren geöffnet, von neuem zugeschmolzen und ca. 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Eiswasser zersetzt und das ausgeschiedene ölige Produkt mit Äther ausgezogen, nach einander mit Wasser und Sodalösung gewaschen, über Chlortalcum getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert.

Schon bei der ersten Destillation siedet das Bromid sehr gut, von 120—122° bei 12 mm und von 128.5—130.5° bei 16 mm. Die Ausbeute an reinem Dibromid beträgt 55 % von der theoretischen.

Es besitzt folgende Eigenschaften: d<sub>40</sub><sup>18°</sup> = 1.5865; n<sub>18°</sub> = 1.5329. Mol.-Ref. = 52.80. Die Theorie verlangt 52.68.

Bei langem Stehen am Licht färbt sich das durchsichtige, farblose Dibromid ein wenig blau. Weniger vorteilhaft für die Gewinnung des Dibromids ist das Erhitzen des Glykols mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 110°; das Reaktionsgemisch verkohlt stark und die Ausbeute ist schlechter.

**Dimethyl-3,8-bicyclo-[0.1.3]-hexan (Formel IV).**

Die Schließung des Trimethylen-Ringes wurde bewirkt durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholisch-wäßrige Lösung des soeben beschriebenen Dibromids (Formel III). Hierbei erwies es sich vorteilhaft, einen großen Überschuß von Zinkstaub zu nehmen.

51 g Dibromid wurden mit 130 g 80-prozentigem Alkohol gemischt und in dieses Gemisch 52 g Zinkstaub eingetragen. Die Reaktion beginnt sofort beim Erwärmen auf dem Wasserbade und verläuft mit großer Energie innerhalb einer Viertelstunde. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erwärmt man noch zwei Stunden, treibt den gebildeten Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf ab, wäscht ihn, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert über Natrium.

Schon bei der ersten Destillation differiert die Siedetemperatur nur um einen Grad. Erhalten wurden 18 g, was fast 90 % von der theoretischen Ausbeute ausmacht. Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs wurde zu 115° (korrig.) bestimmt; das spez. Gewicht bei  $\varphi = 0.7929$ ,  $n_{20} = 1.4329$ .

0.1388 g Sbst.: 0.4431 g  $\text{CO}_2$ , 0.1598 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

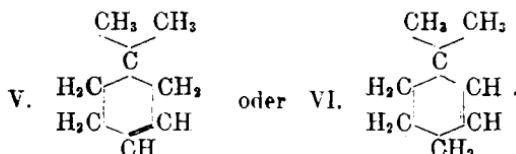
$\text{C}_8\text{H}_{14}$ . Ber. C 87.19, H 12.81.

Gef. » 87.06, » 12.88.

Der von uns gewonnene Kohlenwasserstoff besitzt folgende Eigenschaften: trocknes Brom bewirkt stürmische Reaktion, wobei Bromwasserstoff entweicht. Schwefelsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser) zeigt beim Schütteln eine kaum merkliche Einwirkung — eine schwach gelbliche Färbung in dicker Schicht, wobei sogar kaum Erwärmung auftritt. Verdünnte Permanganat-Lösung wirkt in der Kälte sehr träge auf den Kohlenwasserstoff. Das indifferente Verhalten des Kohlenwasserstoffs zu Schwefelsäure und Permanganat und die durch Berührung mit Brom auftretende Substitution weisen darauf hin, daß ein gesättigter Kohlenwasserstoff vorliegt.

Die Abspaltung von Brom durch Zinkstaub verlief also in dem von uns untersuchten Falle normal, d. h. so, wie diese Reaktion bei der Schließung des einfachsten Trimethylenringes verläuft, und man muß den erhaltenen Kohlenwasserstoff als Dimethyl-3,8-bicyclo-[0.1.3]-hexan (Formel IV) ansprechen. Die Annahme erschien jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei den Reaktionsbedingungen von Zink und Dibromid parallel mit dem bicyclischen Kohlenwasserstoff

sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Dimethyl-1.1-tetrahydrobenzol von Crossley<sup>1)</sup> und Renouf bilden konnte von der Konstitution (V):



Mit dem Wunsche, die möglicherweise vorhandene Beimengung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu beseitigen, unterwarfen wir 18 g unseres Kohlenwasserstoffs der Oxydation mit 2% Permanganatlösung bei 0° mit der Berechnung, daß die Hälfte des Kohlenwasserstoffs sich zu Glykol oxydieren konnte (in der unwahrscheinlichen Annahme, daß er zur Hälfte aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff bestand).

Bei dieser Voraussetzung wären 430 ccm der Permanganatlösung für die Reaktion erforderlich gewesen, aber nach Zusatz von 240 ccm bemerkten wir, daß das Permanganat schon in großem Überschuß vorhanden war und die Oxydation große Schwierigkeiten machte; trotz ununterbrochenen Schüttelns bei 0° im Verlauf von 2 Stunden entfärbte sich ein großer Teil des zugesetzten Permanganats nicht. Der nicht oxydierte Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abgetrieben, getrocknet und nochmals destilliert. Es wurden 13 g wieder erhalten von demselben Sdp. 115° (korr.). Da der Kohlenwasserstoff, der an der Oxydation nicht teilgenommen hatte, als vollständig rein von isomeren ungesättigten Verbindungen gelten konnte, wurden seine Konstanten nochmals bestimmt:  $d_{40}^{20} = 0.7962$ ;  $d_{20}^{20} = 0.7976$ ;  $n_{20} = 1.4831$ . Mol.-Ref. = 35.95. Die Theorie verlangt für  $C_8H_{14}$  34.72.

Das Inkrement der Molekularrefraktion ist recht bedeutend 1.23.

Nach der Reinigung durch Oxydation hatte, wie ersichtlich, nur das spezifische Gewicht ein wenig zugenommen, die übrigen Konstanten blieben unverändert, und dies berechtigt zum Schluß, daß in dem ursprünglichen Produkt ein ungesättigter Kohlenwasserstoff nur in sehr geringer Menge beigemengt sein konnte, weshalb seine Gegenwart sich auch bei der Refraktion nicht bemerkbar machte.

Um das Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan mit dem isomeren Dimethyl-1.1-tetrahydrobenzol (Formel V) unmittelbar

<sup>1)</sup> Soc. 87, 1491 [1905].

vergleichen zu können, haben wir dieses nach Crossleys<sup>1)</sup> Angaben hergestellt und fanden dafür folgende Konstanten: Sdp. 117—117.5° (corr.).  $d_{40}^{20} = 0.7994$ ;  $d_{20}^{20} = 0.8006$ ;  $n_{20} = 1.4430$ . Mol.-Ref. = 36.51; die Theorie verlangt für  $C_8H_{14}$  36.43.

Dieser notorisch ungesättigte Kohlenwasserstoff besitzt ein höheres spezifisches Gewicht und eine bedeutend höhere Refraktion als das Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan. Außerdem gibt er bei der Oxydation  $\beta,\beta$ -Dimethyl-adipinsäure, wie Crossley zeigte, während unser Kohlenwasserstoff, wie wir gesehen haben, sehr schwer oxydiert wird und in seinen Oxydationsprodukten sich trotz sorgfältigen Suchens kein entsprechendes Glykol oder eine zweibasische Säure nachweisen ließ. Es kann also der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff nicht identisch mit einem der Isomeren des Dimethyl-1.1-tetrahydrobenzols (Formel V oder VI) sein.

### Die Sprengung des Trimethylen-Ringes im Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Dimethyl-(3.3)-bicyclo-[0.1.3]-hexans zu Jodwasserstoffsäure, welches keine Zweifel an seiner bicyclischen Natur aufkommen lässt.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit 3 Vol. Jodwasserstoffsäure (1.97 g) auf 100—110° wurde ein Jodid erhalten, welches mit Wasser und schwacher Lauge gewaschen und in einer Lösung von 90-proz. Alkohol mit Zinkstaub unter Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert wurde. Der in guter Ausbeute mit Wasserdampf abgetriebene Kohlenwasserstoff ging bei der Destillation mit Natrium vollständig von 115—116° (760) über und besaß folgende Eigenschaften:  $d_{40}^{20} = 0.7703$ ;  $n_{20} = 1.4223$ . Mol.-Ref. = 36.97. Die Theorie verlangt für  $C_8H_{16}$  36.82.

Gegen Permanganat und Brom verhält sich der Kohlenwasserstoff indifferent.

0.1619 g Sbst.: 0.5096 g  $CO_2$ , 0.2083 g  $H_2O$ .

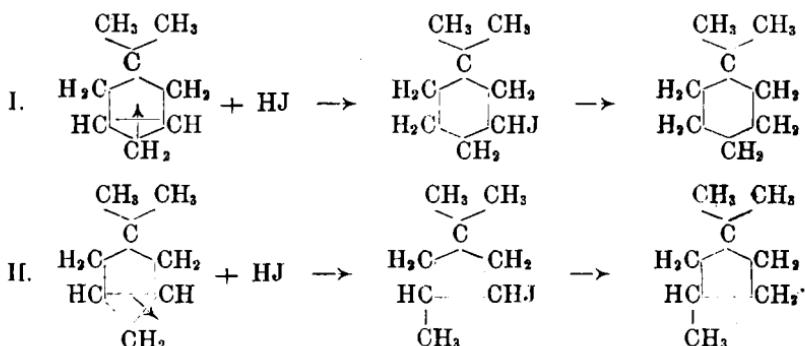
$C_8H_{16}$ . Ber. C 85.60, H 14.40.

Gef. » 85.64, » 14.39.

Der Mechanismus der Umwandlung des Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexaus in einen gesättigten cyclischen Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> loc. cit.

stoff nach der eben beschriebenen Weise konnte sich durch Aufschließung des Trimethylenringes nach zwei Schemen vollziehen:



Theoretisch lag also die Möglichkeit der Umwandlung in *gem*-Dimethyl-hexamethylen oder in Trimethyl-1.1.3-cyclopentan vor. Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs (115—116°) spricht gegen seine Identität mit *gem*-Dimethyl-hexamethylen. Das letztere ist von Crossley<sup>1)</sup> synthetisch hergestellt worden; es siedet bedeutend höher, bei 120° (766) und hat ein höheres spez. Gew.  $d_{40}^{150} = 0.7854$ .

Die Synthese des *gem*-Dimethyl-hexamethylen interessierte mich auch schon lange<sup>2)</sup> und war vor vielen Jahren von mir mit N. Lepeschkin zusammen ausgeführt worden, ausgehend vom Acetyl-7-methyl-2-hepten-(2)-on-(6) von Barbier und Leser<sup>3)</sup>. Der von uns dargestellte Kohlenwasserstoff hat die Eigenschaften<sup>4)</sup>: Sdp. 119.2—119.7° (korrig.);  $d_{40}^{160} = 0.7843$  und  $n_{16}^{10} = 1.4320$ .

Zwei verschiedene Wege führten zu einem und demselben Dimethyl-hexamethylen, welches sich, wie ersichtlich, durch seine Eigenschaften bedeutend von dem isomeren Kohlenwasserstoff unterscheidet, welcher bei der oben beschriebenen Umwandlung des Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexans entsteht. Es blieb daher kein Zweifel möglich, daß die Sprengung des bicyclischen Kohlenwasserstoffs unter Einwirkung der Jodwasserstoffsäure nach dem oben angeführten zweiten Schema verläuft, d. h. als Umwandlungsprodukt tritt nicht ein Hexamethylen-, sondern ein Pentamethylen-Kohlenwasserstoff, das Trimethyl-1.1.3-cyclopentan auf.

<sup>1)</sup> Soc. 87, 1487 [1905]. <sup>2)</sup> A. 319, 303 [1901].

<sup>3)</sup> Bl. 17, 749; 21, 546.

<sup>4)</sup> Diese Daten entnehme ich einem von mir noch nicht veröffentlichten Material.

Die Reduktion von Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan  
durch Katalyse.

Anders verhält sich dieser Kohlenwasserstoff bei der Reduktionskatalyse: hier vollzieht sich der Mechanismus der Sprengung des bicyclischen Systems in anderer Richtung. Vollständig reines, nach der Oxydation mit Permanganat wieder abgeschiedenes (siehe oben) Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan vom Sdp. 115° (corr.) wurde im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von Platinmohr bei 125° reduziert. Nachdem der Kohlenwasserstoff den Katalysator zum zweitenmal passiert hatte, wurde er über Natrium destilliert und zeigte den Sdp. 110—111° (760).

0.0962 g Sbst.: 0.3009 g CO<sub>2</sub>, 0.126 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 85.60, H 14.40.

Gef. » 85.30, » 14.65.

Ebenso ist das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Reduktion mit Palladium. Aus 5 ccm wurden nach zweimaligem Passieren des Rohrs mit Palladiummohr bei 55—60°<sup>1)</sup> 4.5 ccm Kohlenwasserstoff erhalten, welcher von 109.5—110.5° (corr.) siedete und folgende Eigenschaften hatte:

d<sub>40</sub><sup>20</sup> = 0.7403; n<sub>20</sub><sup>20</sup> = 1.4088; Mol.-Ref. 37.35.

Für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> berechnet sich 36.82. Das Inkrement der gefundenen Molekularrefraktion beträgt 0.53. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist sehr beständig gegen Permanganat; Brom wirkt unter Färbung sofort substituierend.

0.1418 g Sbst.: 0.443 g CO<sub>2</sub>, 0.1848 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 85.60, H 14.40.

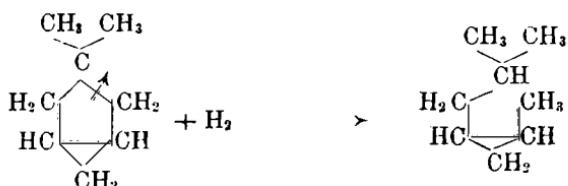
Gef. » 85.21, » 14.39.

Wir haben also als Resultat der Reduktionskatalyse des Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexans einen cyclischen Kohlenwasserstoff, welcher nach einem anderen Mechanismus der Sprengung des bicyclischen Kerns entstand, als in dem Fall, wo sie unter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure stattfand, denn alle Eigenschaften des neuen Kohlenwasserstoffs sind abweichend von denen des früher beschriebenen. Hier bemerken wir eine starke Erniedrigung der Siedetemperatur, Veränderung des spezifischen Gewichts und bedeutende Verringerung der Refraktion.

Diese Daten führen aber zu dem Schluß, daß die katalytische Reduktion des Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexans zur Bildung

<sup>1)</sup> Ein Produkt von genau denselben Eigenschaften wird bei der Reduktion mit Palladiummohr beim Erhöhen der Temperatur auf 125—130° erhalten.

eines Trimethylen-Kohlenwasserstoffs nach folgendem Schema der Spaltung führt:



in der Annahme, daß die Ringsprengung bei dem Kohlenstoffatom erfolgt, welches von zwei Radikalen beladen ist. Diese Vorstellung scheint uns am meisten Wahrscheinlichkeit zu haben.

Eine energischere Reduktion, bei höherer Temperatur und Einwirkung derselben Katalysatoren Platin und Palladium, müßte zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff mit offener Kette führen. Wenn man diese Reduktion bei Einwirkung von Nickel ausführt, so erhält man schon bei einer Temperatur von 95—100° einen Kohlenwasserstoff, der bei 110—112° siedet, dessen spezifisches Gewicht  $d_4^{20} = 0.7340$  und Refraktion  $n_{20} = 1.4066$  zweifellos anzeigen, daß der Prozeß der Reduktion tiefer als beim vorhergehenden Fall ging, und daß dem erhaltenen cyclischen Kohlenwasserstoff in gewissen Mengen ein Octan beigemengt sein muß, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

0.2064 g Sbst.: 0.6429 g CO<sub>2</sub>, 0.2773 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 85.60, H 15.40.

Gef. » 84.95, » 15.08.

Ein solches Verhalten des Trimethylen-Kohlenwasserstoffs zu Nickel ist verständlich: Nickel sprengt überhaupt leichter als Platin und Palladium den Trimethylenring bei analogen Bedingungen, wie wir uns überzeugt haben<sup>1)</sup>.

Was die verhältnismäßige Widerstandsfähigkeit bei der katalytischen Reduktion substituierter Trimethylene betrifft, so hängt sie offenbar von der Stellung der substituierenden Gruppen im Ringe und von ihrer Masse ab.

Die Synthese des Dimethyl-3,3-bicyclo-[0.1.3]-hexans und seine Eigenschaften, besonders der Grad der Stabilität dieses Systems, interessierten uns als ein einfacherer Fall eines Kohlenwasserstoffs, dessen chemische Natur einigen Dihydro-terpenen, z. B. dem Thujan, sehr nahe zu kommen scheint. Obwohl das Dimethyl-3,3-bicyclo-[0.1.3]-hexan einen dem Thujan ähnlichen bicyclischen

<sup>1)</sup> B. 46, 169 [1913].

Kern besitzt, offenbart es eine weit größere optische Exaltation (1.23), als sie beim Thujan (0.57) und beim Dihydro-sabinen (0.88) von Tschugajew<sup>1)</sup> und Fomin beobachtet wurde. Ähnlich dem Thujan<sup>2)</sup> gibt das Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan eine ziemlich intensive gelbe Färbung mit Tetranitro-methan.

Diese Untersuchung wurde im Chemischen Laboratorium der Moskauer Universität im Jahre 1910 ausgeführt.

St. Petersburg, März 1913.

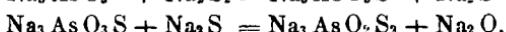
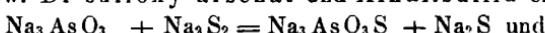
**176. A. Gutmann:**

**Über die Einwirkung von Alkalarsenit auf Äthyl-disulfid.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 19. April 1913.)

R. F. Weinland und O. Rumpf<sup>3)</sup> haben festgestellt, daß bei der Einwirkung von Alkalidisulfidlösung auf tertiäres Natriumarsenit Mono- bzw. Disulfoxo-arsenat und Alkalisulfid entstehen:

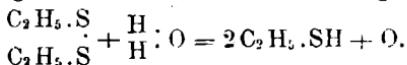


Vom Äthyl-disulfid wäre zu erwarten gewesen, daß es wegen seiner Indifferenz gegen wäßrige Alkalilauge<sup>4)</sup> auf Natriumarsenit überhaupt nicht einwirken würde oder im Falle der Einwirkung in analoger Weise wie Alkalidisulfid unter Abgabe von einem Atom-Schwefel unter Bildung von Natrium-mono-sulfoxo-arsenat und Äthylsulfid.

Wie aus dem unten folgenden Versuche hervorgeht, ist dies jedoch nicht der Fall.

Äthyl-disulfid wirkt auf tertiäres Natriumarsenit bereits in der Kälte ein: es entsteht in glatter Weise Natriumarsenat und Äthylmercaptan.

Diese oxydierende Wirkung ist um so auffälliger, als Äthyl-disulfid überhaupt keinen Sauerstoff enthält. Zu erklären ist dieses merkwürdige Verhalten mit der Annahme eines Peroxyd-Charakters des Äthyl-disulfids: es wirkt auf Wasser derart ein, daß es diesem die Wasserstoffatome entzieht und damit Äthylmercaptan bildet, während der freigewordene Sauerstoff sich an Arsenit anlagert (addiert) unter Bildung von Arsenat:



<sup>1)</sup> C. r. 61, 1059 [1910].

<sup>2)</sup> I. c. 1061.

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 14, 62 [1897].

<sup>4)</sup> A. 11, 1 [1834].