

Darstellung erfolgt analog der *o*-Verbindung durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von *o*-Aminophenyl-essigsäure und *m*-Chlor-benzaldehyd. Aus Alkohol krystallisiert das *m*-Chlorbenzyliden-oxindol in gelben Nadeln von etwas tieferer Nuance als die *o*-Verbindung, Schmp. 166°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der *o*-Verbindung.

0.1163 g Sbst.: 0.2996 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 0.0775 g AgCl.
C₁₅H₁₀ONCl. Ber. C 70.45, H 3.91, Cl 13.89. Gef. C 70.26, H 3.99, Cl 13.66.

N-[*p'*-Chlor-benzyliden]-*o*-aminophenyl-essigsäure.

Die Darstellung ist analog der *o*-Verbindung. Aus verd. Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen Krystallen vom Schmp. 122°. Sie ist löslich in heißem Ligroin, leichter löslich in heißem Essigester und Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig. Sie löst sich in Natriumcarbonat und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Reine konz. Schwefelsäure nimmt sie farblos auf, beim Erwärmen wird die Lösung gelb (Ringschluß).

0.1032 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 6.9 ccm trockn. N (18°, 739 mm). — 0.1595 g Sbst.: 0.0810 g AgCl.
C₁₅H₁₂O₂NCl.

Ber. C 65.80, H 4.39, N 5.12, Cl 12.99. Gef. C 65.77, H 4.66, N 5.37, Cl 12.57.

p-Chlorbenzyliden-3-oxindol.

Die Darstellung genau wie diejenige der *o*- und *m*-Verbindung. Aus Eisessig erhält man das *p*-Chlorbenzyliden-3-oxindol in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 184°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der *o*- und *m*-Verbindung.

0.1178 g Sbst.: 0.3029 g CO₂, 0.0435 g H₂O.

C₁₅H₁₀ONCl. Ber. C 70.45, H 3.91. Gef. C 70.15, H 4.15.

259. N. Zelinsky: Ueber das Verhalten des 1.1-Dimethyl-cyclohexans bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

(Aus d. Laborat. für Organ. Chemie an d. Universität Moskau.)

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Unter den Abkömmlingen des Cyclohexans nimmt das 1.1-Dimethyl-cyclohexan eine gesonderte Stellung ein: Es kann nicht als ein hexahydroaromatischer Kohlenwasserstoff aufgefaßt werden, da ein ihm entsprechender aromatischer Kohlenwasserstoff nicht existieren kann. Daher war es wichtig, seine chemischen und physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der ihm isomeren Hexahydro-xylole zu vergleichen, und zwar interessierte es mich in erster Linie, das Verhalten des 1.1-Dimethyl-cyclohexans bei der Dehydrogenisations-Katalyse zu untersuchen.

Was die physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs betrifft, so fällt sein hohes spez. Gew. im Vergleiche zu demjenigen des synthetischen *m*- oder *p*-Dimethyl-cyclohexans¹⁾ auf, während die Siedepunkte dieser Isomeren sehr nahe liegen. Crossley²⁾ fand für 1.1-Dimethyl-cyclohexan den Sdp. 120° und d_4^{15} 0.7854. Zelinsky und Lepeschkin³⁾ erhielten diesen Kohlenwasserstoff aus dem 1.1-Dimethyl-6-acetyl-cyclohexanon-5 Lesers⁴⁾ und geben für 1.1-Dimethyl-cyclohexan den Sdp. 119.2–119.7° (korr.) und d_4^{16} 0.7843. Obwohl der Sdp. des 1.1-Dimethyl-cyclo-

¹⁾ B. 28, 781 [1895], 31, 3206 [1898]. ²⁾ Soc. 87, 1487 [1905] (C. 1905, II 1672).

³⁾ 45, 613 [1913]. ⁴⁾ Bt. [3] 21, 546 [1900].

hexans viel niedriger ist als der des Hexahydro-*o*-xylols, ist seine Dichte derjenigen des letzteren (d_4^{20} 0.7893) nahe, unterscheidet sich jedoch wesentlich von den entsprechenden Werten für *m*- und *p*-Dimethyl-cyclohexan (d_4^{19} 0.7688 und d_4^{20} 0.7690⁵⁾). Hexahydro-*o*-xylol siedet bei 127.5–128° (korr.), wie an einem möglichst reinen Präparat festgestellt wurde, das von mir durch Reduktion von *o*-Xylol über Pt-Schwarz dargestellt worden ist. Sabatier und Senderens geben für ein durch Hydrogenisation von *o*-Xylol nach ihrer Methode gewonnenes Produkt den Sdp. 126° (korr.).

Wenden wir uns jetzt den chemischen Eigenschaften des 1.1-Dimethyl-cyclohexans zu, so ist zu bemerken, daß dieser Kohlenwasserstoff, obwohl er nicht zu den hexahydro-aromatischen Verbindungen zu rechnen ist, die Fähigkeit hat, bei einigen chemischen Einwirkungen unter Wanderung einer Methylgruppe in die *p*-Stellung in aromatische Körper überzugehen. So ist von mir gezeigt worden⁶⁾, daß bei Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid 1.1-Dimethyl-cyclohexan leicht Tetrabrom-*p*-xylol liefert. Somit steht es fest, daß bei der Bromierung das 1.1-Dimethyl-cyclohexan zunächst sich in 1.4-Dimethyl-cyclohexan isomerisiert, welches das entsprechende aromatische Bromid gibt.

Wie wird sich nun 1.1-Dimethyl-cyclohexan der Dehydrogenisations-Katalyse gegenüber verhalten, der die Hexahydro-xylole so leicht verfallen? Zur Aufklärung dieser Frage wurden die hier mitgeteilten Versuche angestellt, die gleichzeitig sozusagen als ein experimentum crucis für die von mir ausgearbeitete und vorgeschlagene Methode der Dehydrogenisierung über Platin und Palladium aufzufassen sind, da nach meinen Beobachtungen nur hexahydro-aromatische Verbindungen sich zu einer solchen Dehydrogenisierung als fähig erwiesen haben. Es war daher theoretisch zu erwarten, daß 1.1-Dimethyl-cyclohexan der Dehydrogenisations-Katalyse nur verfallen kann, wenn es zuvor unter den bestehenden Versuchsbedingungen sich in ein isomeres Hexahydro-xylol umwandelt, andernfalls aber keine Veränderung erleiden wird.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinschaftlich mit Frä. N. Delzowa.)

Wir erhielten das 1.1-Dimethyl-cyclohexan aus dem Dibromid des 1.1-Dimethyl-cyclohexandiols-3.5, welches nach Zelinsky und Uspensky⁷⁾ durch Reduktion von Dimethyl-dehydroresorcin dargestellt worden ist. Das auf diesem Wege gewonnene 1.1-Dimethyl-3.5-dibrom-cyclohexan mit dem Sdp. 128–130.5° (16 mm) wurde der Reduktion mit Zink-Palladium unterworfen⁸⁾ und der erhaltene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Aus 35 g Dibromid erhielten wir 9.5 g Kohlenwasserstoff, dessen Hauptmenge (7.6 g) bei 118.5–120° überging, was einer Ausbeute von 52.5% der Theorie entspricht. Seine Eigenschaften waren: d_4^{20} 0.7820 und n_{15} 1.4342.

Das so erhaltene 1.1-Dimethyl-cyclohexan wurde bei 300° der Dehydrogenisation über äußerst aktivem platinisiertem Asbest unterworfen und erwies sich hierbei als vollkommen passiv; Wasserstoff wurde nicht abgeschieden, und der über den Katalysator bei der erwähnten Temperatur geleitete Kohlenwasserstoff blieb vollständig unverändert, sein Brechungsindex n_{17} betrug 1.4342 und auch der Siedepunkt war der gleiche.

⁵⁾ B., loc. cit.

⁶⁾ H., loc. cit.

⁷⁾ H. 45, 832 [1913].

⁸⁾ B. 31, 3203 [1898].

Zur Prüfung der Aktivität des Katalysators wurde über denselben, nach dem Versuche mit 1.1-Dimethyl-cyclohexan, bei 300° Cyclohexan geleitet, das energisch Wasserstoff abschied und sich in Benzol verwandelte.

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß 1.1-Dimethyl-cyclohexan, das zwei Methylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthält und nicht zu den hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen zu rechnen ist, keine Dehydrogenisation erleidet, zu der, wie im Einklange mit meinen früheren Versuchen zu erwarten war, nur hexahydro-aromatische Verbindungen fähig sind. Die Dehydrogenisations-Katalyse hat sonach einen ausgesprochen selektiven Charakter.

260. N. Zelinsky: Naphthene in ihrem Verhalten gegen die Dehydrogenisations-Katalyse. Beitrag zur Aufklärung der Natur des Erdöls.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie an d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 3. Mai 1923.)

Vor etwa 10 Jahren¹⁾ habe ich die Dehydrogenisationsmethode zur Untersuchung der Naphthene vorgeschlagen. Sie wurde mit Erfolg für ein künstliches Gemisch von Cyclohexan mit Methyl-cyclopentan angewandt, sowie für die Benzin-Fractionen 100—100.5° und 102—104°. Nach der Katalyse wurden die entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt. So wurde nun die quantitative Trennung des Cyclohexans vom Methyl-cyclopentan, sowie Wiederabscheidung des letzteren in reinem Zustande ermöglicht. Aus den genannten Benzin-Fractionen ließ sich alles in ihnen enthaltene Methyl-cyclohexan, und zwar durch Überführung in Toluol, entfernen. Im Folgenden soll die Anwendung der Methode auf andere Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls mitgeteilt werden.

Octanaphthen.

Das Sammlungspräparat des Octanaphthens wurde nach Aufbewahrung während mehrerer Jahre geöffnet, es wies einen Stich ins Gelbe auf, während am Boden des dicht verschlossenen Gefäßes sich eine geringe Menge eines gelblichen Harzes angesammelt hatte. In diesem Zustand besaß das Octanaphthen $n_{15} = 1.4170^2$). Ein kleiner Teil der Substanz wurde zunächst über Natrium destilliert, wobei alles bei 118—119° (750 mm) überging, Brechungsindex $n_{20} = 1.4161$ und $d_{20} = 0.7546$. Daß das Präparat frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen war, ergab sich wohl daraus, daß bei der Hydrogenisations-Katalyse im Wasserstoff-Strom über Pt-Schwarz bei 160—170° das Octanaphthen unverändert blieb, indem der bekannte Kohlenwasserstoff $n_{20} = 1.4164$ aufwies. Indessen würden selbst geringe Beimengungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen eine Verringerung des Brechungsindex infolge stattgehabter Hydrogenisierung hervorrufen.

Dehydrogenisation des Octanaphthens.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch ein Rohr mit Pt-Schwarz bei 300—310° geleitet. Die Wasserstoff-Ausscheidung war sehr gering. Das Katalysat besaß $n_{15} = 1.4177$. Nach dem zweiten langsamen Durchleiten,

¹⁾ B. 44, 3121 [1911], 45, 3678 [1912].

²⁾ Die Brechungsdaten sind für den Lichtstrahl D angegeben.