

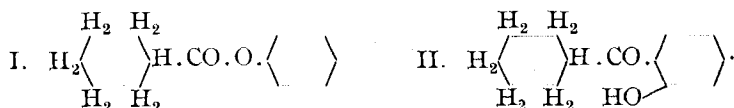
191. Siegfried Skraup und Walter Beifuß:
Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, IV.: Einige
Cyclohexan-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Die bekannten Übergänge vom Cyclohexan- in das (Methyl-)Cyclopentan-System, wie sie in Beobachtungen von Berthelot¹⁾, Kishner²⁾, Zelinsky und Gutt³⁾ u. a. vorliegen, werden gern als Ausdruck einer allgemeinen Tendenz in diesem Sinne aufgefaßt, die eine scheinbar besonders klare experimentelle Bestätigung fände in den, allerdings unter Vorbehalt, gemachten und neuerdings auch von Ruzicka und Mitarbeitern⁴⁾ angezweifelten Angaben Aschans⁵⁾, nach denen 8-stdg. Erhitzen in Kaliglas⁶⁾-Röhren auf 330° Cyclohexan weitgehend zu Methyl-cyclopentan isomerisiert. Bei einer Nachprüfung unsererseits fanden wir dagegen nach 3-tägigem Erhitzen auf 350° überhaupt noch keinerlei Veränderung unseres Cyclohexans, erst nach 3-tägigem Erhitzen auf 420° war der Brechungsindex erkennbar gesunken. Will man dies im Sinne einer Umwandlung in Methyl-cyclopentan interpretieren, so würden sich unter diesen Bedingungen immer erst etwa 5% davon gebildet haben.

Dementsprechend erfuhr auch bei den von uns bisher untersuchten Cyclohexan-Derivaten der Ring selbst keine Veränderung, die Umwandlungen blieben auf den angewandten Substituenten beschränkt. Dies gilt sogar für den Cyclohexan-carbonsäure-phenylester (I), bei dem in Hinblick auf die Befunde von Skraup und Nieten⁷⁾ am ehesten eine Ringspaltung oder dergl. zu erwarten gewesen wäre. Die charakteristische⁸⁾ Umwandlung beim Erhitzen führt aber tatsächlich zu einer Isomerisierung, zum Cyclohexyl-*o*-oxyphenyl-keton (II), das auch mittels Chlorzinks aus genanntem Ester erhalten und dadurch identifiziert werden kann⁹⁾:



Der Ester der gesättigten Cyclohexan-carbonsäure verhält sich also völlig wie der der ungesättigten β,β -Dimethyl-acrylsäure¹⁰⁾.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **28**, 498 [1877].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 364 [1897]. ³⁾ B. **41**, 2075 [1908].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **9**, 501 [1926]. ⁵⁾ A. **324**, 10 [1902].

⁶⁾ Dieses von Aschan stark betonte Rohrmaterial, das auch wir benutzten, tritt für die Beurteilung des Problems offenbar dagegen ganz zurück, daß Aschan nur ein aus Erdöl gewonnenes „Cyclohexan“ anwandte, das noch dazu für seine beiden (einander widersprechenden) Versuche in verschiedener Weise isoliert worden war.

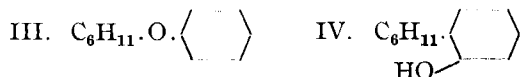
⁷⁾ B. **57**, 1294 [1924].

⁸⁾ Die bei solchen Ester-Überhitzungen immer schon, vergl. z. B. Note 7 und 10, beobachtete Verseifung des Ausgangsmaterials, bedingt vermutlich durch das von Kondensationen des Überhitzungsproduktes herrührende Wasser, tritt hier in unerwartetem Umfange auf.

⁹⁾ vergl. dazu B. **60**, 944 Anm. 8 [1927].

¹⁰⁾ Skraup und Beng, B. **60**, 942 [1927].

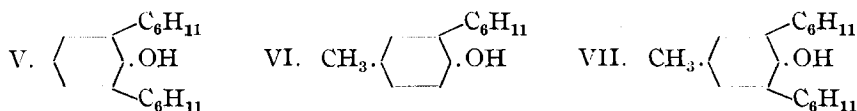
Ein Ergebnis von besonderer Tragweite¹¹⁾ lieferte sodann die Überhitzung des Cyclohexyl-phenyl-äthers (III), die zu einer „Umlagerung“ zum *o*-Cyclohexyl-phenol (IV) von Schrauth und Görig¹²⁾ führte, neben dem sich Cyclohexen und gewöhnliches Phenol in beträchtlicher Menge fanden. Diese Spaltungsprodukte unseres Ausgangsmaterials drängten



sofort den Gedanken auf, daß es sich hier nicht um eine direkte Umlagerung, sondern um zwei nacheinander verlaufende Reaktionen handelt, nämlich primäre Spaltung des Äthers und sekundär eine Anlagerung des Phenols an die Doppelbindung des Cyclohexens. Einwandfreie Bestätigung fand diese Auffassung beim Erhitzen eines Gemisches von Phenol und Cyclohexen unter den Bedingungen des „Umlagerungs“-Versuches, wobei tatsächlich das *o*-Cyclohexyl-phenol (IV), und zwar in noch besserer Ausbeute als bei der Überhitzung des Äthers III, sowie ein Dicyclohexyl-phenol (vermutlich¹³⁾ ein *o,o'*-Derivat der Formel V) entstanden. Hiermit durfte im vorliegenden Falle die Reaktion als restlos¹⁴⁾ aufgeklärt gelten, und es wird wichtig sein, den hier gewonnenen Einblick in den Mechanismus solcher „Umlagerungen“¹⁵⁾ weiter zu prüfen, die offenbar ziemlich allgemein als Folge thermischer Spaltung und anschließender Überhitzungs-Synthesen aufzufassen sind.

Speziell steht unmittelbar vor dem Abschluß unsere diesbezügliche Bearbeitung der Claisenschen Allyläther-Umlagerungen¹⁶⁾, mit denen die unsere im Endergebnis ja weitgehende Ähnlichkeit aufweist.

Es eröffnet sich ferner eine Reihe von Pyro-synthesen, wenn auch in anderen Beispielen durch Erhitzen in Abwesenheit aller sonst üblichen Kondensationsmittel Phenole (oder Analoga) in Form der Bruchstücke H- und *o*¹³⁾-Oxyphenyl-Rest an mehrfache Bindungen sich anlagern lassen. Hier sei einstweilen nur die Vereinigung von Cyclohexen mit *p*-Kresol zu *o*-Cyclohexyl-*p*-kresol (VI) und *o,o'*-Dicyclohexyl-*p*-kresol (VII) genannt.



Dem interessanten Beitrag, den diese Befunde schließlich noch zum Problem der Benzol-Substitution liefern, gilt die auf S. 1074 folgende Abhandlung.

¹¹⁾ Ein Hinweis auf die sich ableitenden Arbeitsrichtungen findet sich Ztschr. angew. Chem. **39**, 670 [1926]. ¹²⁾ B. **56**, 1904 [1923].

¹³⁾ vergl. die auf S. 1074 folgende Abhandlung.

¹⁴⁾ Die Abwesenheit (noch unveränderten oder etwa neugebildeten) Cyclohexyl-phenyl-äthers (III) in den Reaktionsprodukten beider Versuche, schließt eine etwaige Auffassung dieses als einer Zwischenstufe der Reaktion aus.

¹⁵⁾ Über monomolekulare Umlagerungen vergl. auch die Äußerungen von Skrap und Poller, B. **57**, 2036 [1924].

¹⁶⁾ Letzte Mitteilung darüber Claisen und Tietze, B. **59**, 2344 [1926].

Für wertvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung sind wir der J.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, sowie der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche¹⁷⁾.

Überhitzung von Cyclohexan.

Unser Material, durch katalytische Hydrierung von Benzol gewonnen, mehrfach ausgefroren und scharf fraktioniert, zeigte den Sdp. von 80.0° (Schmp. 4–5°), Brechungsindex $n_D^{19.5} = 1.4279^{18)}$, und dürfte also noch etwas Benzol enthalten haben, was für die Untersuchung nicht stört. Nach 3 Tagen bei 350° waren Siedepunkt und Brechungsindex noch völlig unverändert. Nach 3-tägigem Erhitzen auf 420° waren der Sdp. auf 79–79.5° und der Brechungsindex auf 1.4270 gesunken. Rechnet man diese Änderung als durch Isomerisierung zu Methyl-cyclopentan zustande gekommen, für das Zelinsky und Moser¹⁹⁾ $n_D^{19.5} = 1.4096$ angeben, so wären davon etwa 5% gebildet worden.

Cyclohexan-carbonsäure-phenylester (I).

Cyclohexan-carbonsäure: Wird, in der üblichen Weise²⁰⁾ über Cyclohexyl-magnesiumbromid dargestellt, in mäßigen und stark wechselnden Ausbeuten erhalten. Wir oxydierten daher²¹⁾ das nach Schrauth und Görig¹²⁾ erhältliche Cyclohexyl-phenol (Gemisch von *o*- und *p*-Derivat) mit alkalischem Permanganat, wobei sich die gesuchte Säure zwar einheitlich, aber auch nur mit 35% Ausbeute gewinnen läßt.

Die Darstellung des *o*- und *p*-Cyclohexyl-phenols haben wir nach Fühlungs-nahme mit genannten Autoren folgendermaßen abgeändert: 100 g Cyclohexanol²²⁾ und 100 g Phenol werden zusammen auf 0° abgekühlt und dann unter Rühren mit 35 g Phosphorpentoxyd versetzt. Beim Erwärmen am Rückflußkühler beginnt das Gemisch bei 130° zu sieden, es macht sich ein immer intensiver werdender Geruch von Cyclohexen bemerkbar, während zugleich das Sieden lebhafter wird und die Temperatur auf 120° sinkt. Man hält 20 Min. dabei und fügt dann weitere 35 g Phosphorpentoxyd portionsweise hinzu, wobei jedesmal lebhaftes Aufschäumen eintritt. Allmählich steigt die Temperatur auf 150°, während das Sieden nachläßt und schließlich ganz aufhört. Die Aufarbeitung erfolgt dann weiter nach der ursprünglichen Vorschrift.

Zur Oxydation wurden 16 g des Gemisches der Isomeren in verd. Alkali suspendiert und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 50 g Kaliumpermanganat und 10 g Kaliumhydroxyd in 1200 g Wasser versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung 4 g Säure, Sdp.₁₄ 118–122°, erhalten = 35% der Theorie.

Phenylester (I): Aus dem Chlorid der Säure²³⁾ wie üblich¹⁰⁾ dargestellt, wird in 91% d. Th. erhalten und ist eine angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₂₁ 163–164°.

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76.43, H 7.90. Gef. C 76.19, H 7.88.

Überhitzung: 36 g Ester gaben nach 72-stdg. Erhitzen auf 350–370° nur wenig Gas und Spuren nach Cyclohexen riechender Flüssigkeit. Durch „Claisensche Lauge“ und Petroläther²⁴⁾ wurden zunächst 5.4 g neutrale

¹⁷⁾ Analysen-Daten in der Dissertation von W. Beifuß, Würzburg 1927.

¹⁸⁾ Zelinsky, B. **34**, 2802 [1901], gibt $n_D^{19.5} = 1.4266$ an. ¹⁹⁾ B. **35**, 2606 [1902].

²⁰⁾ B. **57**, 534 [1924], **35**, 2688 [1902]; A. **419**, 79 [1919].

²¹⁾ vergl. hierzu Skraup und Moser, B. **55**, 1080 [1922].

²²⁾ Cyclohexanon-frei! ²³⁾ B. **30**, 1941 [1897].

²⁴⁾ Das Aufarbeitungs-Verfahren Claisens, A. **442**, 210 [1925], hat sich auch uns vielfach bewährt.

Nebenprodukte der Reaktion abgetrennt (ohne scharfe Scheidung der Fraktionen von 85–160° bei 15 mm übergehend und daher nicht weiter untersucht), mit Soda-Lösung aus dem sauren und phenolischen Anteil 6.5 g Cyclohexan-carbonsäure (Sdp.₁₆ 122–123°, Schmp. 31°, Mischprobe) herausgeholt, der Rest gab beim Fraktionieren zunächst 8.1 g Phenol (Sdp.₁₆ 75–79°, Tribrom-phenol, Mischprobe) und dann 3.8 g

Cyclohexyl-*o*-oxyphenyl-keton (II),

Sdp.₁₆ 166–168°, abgepreßt oder aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp. 41–42°; Bor-ester-Reaktion nach Dimroth²⁵⁾: Gelbe Lösung mit intensiver blaugrüner Fluoreszenz (*o*-Oxy-keton). Bei gleicher Aufarbeitung auch mit 20-proz. Ausbeute erhalten aus der 4 Stdn. auf 140–160° erhitzten Schmelze von 4 Tln. Cyclohexan-carbonsäure-phenylester und 1 Tl. Chlorzink (Mischprobe).

Cyclohexyl-phenyl-äther (III).

Darstellung²⁶⁾: 50 g Cyclohexanol wurden mit 15 g Kalium durch Erhitzen bis zum Sieden in Reaktion gebracht. Als die Kruste des gebildeten Cyclohexanol-kaliums die weitere Umsetzung verhinderte, fügten wir noch 30 g Cyclohexanol hinzu und führten die Reaktion durch häufiges Umschütteln zu Ende. Wir kühlten auf 140° ab, gaben 1 g Naturkupfer und 1.4 g Cuprojodid hinzu und ließen 50 g Jod-benzol zufließen: Starke Erwärmung und lebhaftes Aufsieden; danach erhitzen wir noch 1 Stde. auf 200°, versetzten nach dem Erkalten mit Wasser und gewannen schließlich 28 g (= 65 % d. Th.) des unter 20 mm bei 136–140° siedenden Äthers.

Überhitzung von 32 g innerhalb 72 Stdn. auf 373–377° lieferte neben wenig Gas zunächst als Vorlauf²⁷⁾ Cyclohexen (Siedepunkt, Nitroschlorid²⁸⁾, Mischprobe) und wenige Tropfen Wasser, während die Hauptmenge mittels Claisenscher Lauge usw. wie oben in einen neutralen und phenolischen Anteil geschieden wurde. Jener enthält hauptsächlich (6.2 g bei 110–120° bei 15 mm siedend, außerdem 2.0 g einer nicht näher untersuchten Fraktion vom Sdp.₁₅ 150–155° Kohlenwasserstoffe²⁹⁾, die der Polymerisation des gebildeten Cyclohexens entstammen.

Bei 72-stdg. Erhitzen von 12 g Cyclohexen auf 350–375° wurden nämlich außer 6.3 g unverändertem Material 3.5 g der gleichen Fraktion (neben 1.3 g eines bei 188–198° bei 15 mm siedenden Kohlenwasserstoffes) erhalten. Molekulargewicht nach Barger-Rast³⁰⁾ in Benzol gegen Azobenzol und Analyse bestätigen in ihr ein nicht ganz reines „Di-cyclohexen“, C₁₂H₂₀, dessen nähere Untersuchung außerhalb unseres Interesses lag.

Im phenolischen Anteil des Hauptversuches waren durch Fraktionieren 4.2 g Phenol (Siedepunkt, Tribrom-phenol, Mischprobe) und 5.4 g (d. s. 17 %) *o*-Cyclohexyl-phenol (IV) leicht zu trennen. Wir fanden für unser Produkt den Schmp. 53°, ein nach Schrauth und Görig¹²⁾ erhaltenes Schmp. 55^{0 31)}, Mischprobe Schmp. 54°.

²⁵⁾ B. 54, 3020 [1921], A. 446, 97 [1926].

²⁶⁾ vergl. Kurssanow, C. 1923, III 1075. ²⁷⁾ vergl. B. 57, 1304 [1924].

²⁸⁾ A. 278, 108 [1984], 343, 49 [1905].

²⁹⁾ Das Fehlen einer Fraktion vom Sdp.₁₅ 131–135°, d. h. von unverändertem Ausgangsmaterial, sei besonders betont.

³⁰⁾ B. 54, 1979 [1921]. ³¹⁾ Sie geben 57° an.

Cyclohexen und Phenol,

in äquivalenten Mengen 72 Stdn. auf 350° erhitzt, gaben 19% unverändertes Cyclohexen (weitere 19% waren in „Di-cyclohexen“ übergegangen) und 40% Phenol unverändert zurück, Hauptprodukte³²⁾ waren 30% d.Th. an *o*-Cyclohexyl-phenol (Kontrollanalyse), sowie 12.2% d.Th. an

o,o'(?)-Di-cyclohexyl-phenol (V),

das bei 218—220° bei 15 mm siedet, wachsartig erstarrt, was sich auch bei wiederholter Vakuum-Destillation und Abpressen auf Ton nicht ändert; Schmp. daher nicht ganz scharf zwischen 62° und 65°.

$C_{18}H_{26}O$. Ber. C 83.65, H 10.15. Gef. C 83.80, H 10.16.

Ein Versuch, bei dem Cyclohexen und Phenol 72 Stdn. auf 355—375° erhitzt waren, ergab praktisch das gleiche Resultat.

Cyclohexen und *p*-Kresol,

in äquivalentem Ansatz 72 Stdn. auf 350° erhitzt, gaben an Cyclohexen, Di-cyclohexen und unverändertem Kresol dieselben Ausbeuten wie der Versuch mit Phenol, etwas geringere an den Kondensationsprodukten, nämlich 27.5% d.Th. an

o-Cyclohexyl-*p*-kresol (VI)

vom Sdp.₁₅ 162—164°, zähflüssig, auch im Kältegemisch nicht zum Erstarren zu bringen, kuppelt in methylalkoholisch-alkalischer Lösung mit Diazosulfanilsäure oder in Eisessig mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumsalz.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.04, H 9.54. Gef. C 82.01, H 9.37.

Es entstehen daneben 7% d.Th. an

o,o'-Di-cyclohexyl-*p*-kresol (VII),

Sdp.₁₅ 222—224°, äußerst zähflüssig, doch im Kältegemisch nicht erstarrend, kuppelt seiner Konstitution entsprechend nicht.

$C_{19}H_{28}O$. Ber. C 83.75, H 10.37. Gef. C 83.59, H 10.42.

192. Siegfried Skraup und Walter Beifuß: Beiträge zum Problem der Benzol-Substitution, II.: Über Verschiebung des Isomeren-Verhältnisses durch Säuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Nach Schrauth und Quasebarth¹⁾ liefert Phenol mit Cyclohexen in Eisessig-Schwefelsäure das *para*-Cyclohexyl-phenol, während sich nach der voranstehenden Mitteilung die beiden Komponenten durch Phosphorsäure (-anhydrid) zu einem Gemisch von *o*- und *p*-Cyclohexyl-phenol und durch Erhitzen ohne Kondensationsmittel²⁾ schließlich nur zum *ortho*-Cyclohexyl-phenol vereinigen lassen. Wie nun bei dieser Reaktion ohne Säure nur die *ortho*-Stellung des Phenols durch Cyclohexyl substituiert wird, die

³²⁾ Wieder fehlt Cyclohexyl-phenyl-äther sicher.

¹⁾ B. 57, 854 [1924].

²⁾ Die entstehende Aussage genannter Autoren ist damit überholt.