

**219. N. D. Zelinsky und M. G. Freimann:
Synthese des Cyclooctans und sein Verhalten bei der Dehydro-
genisations-Katalyse.**

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 7. Mai 1930.)

Das Cyclooctan wurde zuerst von Willstätter¹⁾ und seinen Mitarbeitern Kametaka und Waser²⁾ beschrieben, die den Kohlenwasserstoff durch Hydrierung von Cyclooctadien und Cycloocten in Gegenwart von Pt-Schwarz erhielten. Als Ausgangsmaterial diente ihnen das natürliche Pseudo-pelletierin, das als Endprodukt einer Reihe von chemischen Umwandlungen Cyclooctadien und Cycloocten ergab. Vor kurzem beobachtete nun Ruzicka³⁾, daß die Anwendung des Thoriumsalzes der Azelainsäure an Stelle des Calciumsalzes eine recht gute Ausbeute an Cyclooctanon zur Folge hat. Dieser Methode bedienen wir uns zur Gewinnung von Cyclooctanon, aus welchem wir dann das für unsere Untersuchungen notwendige Cyclooctan bereiteten.

Zelinsky und seine Mitarbeiter⁴⁾ haben festgestellt, daß nur die Cyclohexan-Derivate, d. h. nur die hexahydro-aromatischen Verbindungen, katalytisch bis zur Grenze dehydrogenisiert werden, und zwar unter Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten. Penta- und Heptamethylen-Kohlenwasserstoffe verhalten sich passiv im Kontakt mit den gleichen Katalysatoren, die leicht und rasch die H-Atome der hexahydro-aromatischen Verbindungen aktivieren. Aus zurzeit noch unveröffentlichten Daten von Zelinsky folgt ferner, daß auch die Tetramethylen-Ringe nicht dehydrierungsfähig sind.

Vor kurzem entwickelte Balandin⁵⁾ eine Ansicht über den Mechanismus der dehydrogenisierenden Katalyse und erklärte an der Hand eines Modells theoretisch die Unfähigkeit, Wasserstoff abzuspalten bei allen bisher in dieser Beziehung untersuchten Polymethylenringen, außer den Ringen mit 6 Atomen Kohlenstoff. Nach seiner Hypothese wird die Dehydrogenisations-Katalyse durch die Gegenwirkung zwischen den aktiven Punkten bedingt, den Knoten des Krystallgitters des Katalysators („katalytische Zentren“ oder „Multipletts“), und dem Objekt der Katalyse. Die Katalyse der Ringe geht nur dann vor sich, wenn die Symmetrie des gegebenen Ringes der Symmetrie des Krystallgitters im Katalysator entspricht; denn nur dann kongruiert die Molekel des cyclischen Kohlenwasserstoffs in allen ihren Teilen mit dem Gitter des Katalysators. Alle hinsichtlich der Dehydrogenisation aktiven Katalysatoren krystallisieren in Würfeln des regulären Systems, und gerade diese Eigentümlichkeit ist mit dem Dehydrogenierungsprozeß der sechsgliedrigen Ringe aufs engste verbunden. So gehört z. B. das Pt-Gitter zum kubischen System, während das Skelett des Cyclohexans von sechseckiger Form ist. Da sie gemeinsame Symmetrie-Elemente besitzen, legt sich das Cyclohexan auf das Pt-Gitter mit der Symmetrie

¹⁾ B. 41, 1480 [1908].

²⁾ B. 43, 1176 [1910].

³⁾ Helv. chim. Acta 9, 339 [1926].

⁴⁾ B. 45, 3680 [1912], 44, 2305, 3121 [1911], 56, 787, 1716 [1923].

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. B. 2, 289 [1929].

dritter Ordnung. Das Cyclohexan in seiner flachen Konfiguration mit den H-Atomen in den Ecken eines Tetraeders (A. v. Baeyers Modell) setzt sich gleichsam mit seinen C-Atomen auf das Dreieck der Atome des Katalysators, wobei 3 benachbarte Atome des Katalysators je 2 H-Atome anziehen. Die Molekeln des Cyclopentans und Cycloheptans, deren Symmetrie eine andere ist, können nicht analog dem Cyclohexan mit dem Pt-Gitter von der Symmetrie 3 kongruieren. In dem Fehlen von Krystallgittern der Katalysatoren, die ihnen der Symmetrie nach entsprechen, liegt eben der Grund für die Passivität ihrer Molekeln bei der dehydrogenisierenden Katalyse. Auf Grund dieser Anschauung konstruiert nun Balandin ein Modell der Dehydrogenisations-Katalyse, das die wichtigsten, auf diesem Gebiete beobachteten Erscheinungen erklären soll.

Von dieser, wie es scheint, überaus fruchtbaren Hypothese Balandins ausgehend, wollten wir uns nun überzeugen, ob die Dehydrogenisations-Katalyse des Cyclooctans möglich sei, dessen Molekeln mit dem Gitter des Katalysators keine gemeinsamen Symmetrie-Elemente haben. Das Cyclooctan sollte konsequenterweise keine dehydrogenisierende Katalyse erleiden, wenigstens nicht mit solcher Leichtigkeit, wie das beim Cyclohexan der Fall ist.

Beschreibung der Versuche.

Die Azelainsäure bereiteten wir nach Maquenne⁶⁾ durch Verseifung von Ricinusöl mit alkohol. Kali und darauffolgende Oxydation der entstandenen Ricinolsäure mit Kaliumpermanganat. Die Ausbeute an Azelainsäure betrug 22% vom Gewicht des Ricinusöls. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol 106°.

600 g Azelainsäure wurden dann mit 20-proz. Natronlauge neutralisiert und durch Fällung mit Thoriumnitrat in das Th-Salz übergeführt, welches letzteres sorgfältig ausgewaschen und bei 150° getrocknet wurde. So wurde gegen 1 kg des trocknen Salzes erhalten. Behufs besserer Wärmeleitung wurde das trockne Salz mit Cu-Spänen vermischt und in Portionen zu je 50 g in Schottschen Kolben der trocknen Destillation bei 12 mm unterworfen. Das Erwärmen geschah im Metallbade mit Woodscher Legierung, wobei die Temperatur allmählich auf 350–360° gesteigert wurde. Das so gewonnene Produkt wurde bei 15 mm überdestilliert und das zwischen 65–105° Übergegangene gesammelt. Diese Gesamtfraktion wurde in das Semicarbazon übergeführt, das nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 167° schmolz. Zur Ausscheidung des Ketons wurde das Semicarbazon mit der gleichen Menge in Wasser gelöster Oxalsäure gemischt und das nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade obenauf schwimmende Cyclooctanon mit Wasserdampf übergetrieben. Das Keton wurde vom Wasser abgetrennt und aus der wäßrigen Lösung mittels Ammoniumsulfats ausgesalzen. Das mit Calciumchlorid getrocknete Keton wurde bei 12 mm fraktioniert, wobei es fast restlos bei 73–74° überging; es krystallisierte bei gewöhnlicher Temperatur, schmolz bei 27–28° und stimmte in allen seinen Eigenschaften mit den Angaben von Ruzicka überein. Die Ausbeute an Cyclooctanon betrug 45.5 g. d. h. 10% d. Th.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 21, 1061 [1899].

Übergang vom Cyclooctanon zum Cyclooctan.

Diese Umwandlung führten wir durch Zersetzung des Hydrazons aus. Wie aus den in dieser Beziehung ersten Arbeiten von Kishner⁷⁾ bzw. Wolff⁸⁾ bekannt ist, führt diese Methode bei den aliphatischen und alicyclischen Ketonen in der Regel zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Die Zersetzung des Hydrazons führten wir ohne Kontakt mit Pt oder Natriumäthylat in alkohol. Lösung aus. Zur Gewinnung des Hydrazons wurde das Cyclooctanon mit einem Überschuß an Hydrazin-Hydrat 1:1½ Mol. vermischt; auf Zusatz von Alkohol bis zur Lösung tritt dann die Reaktion unter Wärme-Entwicklung ein, und nach 2–3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade ist sie zu Ende. Alsdann werden Alkohol und Wasser abgetrieben, bis die Temperatur auf 102° gestiegen ist; in den noch warmen und stark getrübbten Rückstand gibt man Stückchen festen Ätzkalis hinein. Von den ausgeschiedenen Schichten wurde die wäßrige abgezogen, während das Hydrazon mit KOH getrocknet wurde. Ausbeute fast quantitativ. Das umdestillierte Hydrazon besaß den Sdp.₁₇ 121°; beim Aufbewahren ist eine langsame Zersetzung schon bei Zimmer-Temperatur zu bemerken.

0.1548 g Sbst.: 26.7 ccm N (16°, 753 mm).

C₈H₁₆N₂. Ber. N 19.98. Gef. N 20.19.

Zersetzung des Hydrazons: In ein Würtzsches Kölbchen mit Thermometer wurden 1½–2 g fein zerstoßenes Ätzkali und 15–18 g Hydrazon hineingebracht. Schon bei langsamem und schwachem Erwärmen beginnt die Zersetzung, die dann von selbst weitergeht. Schließlich erwärmt man stärker; dann beginnt bei 145–150° der entstandene Kohlenwasserstoff sehr langsam überzudestillieren. Das Destillat wird von einer geringen Menge Wasser abgetrennt, mit CaCl₂ getrocknet und über Natrium destilliert. Der mit einer Ausbeute von 58% d. Th. erhaltene Kohlenwasserstoff ging restlos bei 148.5–149.5° (749 mm) über.

$d_4^{20} = 0.8349$, $n_D = 1.4586$; M_D ber. für C₈H₁₆ 36.94, gef. 36.68.

Für das aus Pseudo-pelletierin gewonnene Cyclooctan gibt Willstätter (l. c.) folgende Konstanten an:

Sdp. 149.6–150.6°; $d_4^{20} = 0.839$; $n_D^{20} = 1.4586$; $M_D = 36.47$.

Unser Kohlenwasserstoff zeigte einen angenehmen Campher-Geruch und erstarrte beim Abkühlen mit Eis vollständig zu einer krystallinen Masse vom Schmp 13–14°. Gegen KMnO₄, Brom und konz. H₂SO₄ war er indifferent.

Dehydrogenisation des Cyclooctans.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch ein Röhrchen (l = 45 cm, d = 10 mm), das mit Pt-Kohle gefüllt war, geleitet, und zwar bei 300° und mit der Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Minute. Das Cyclooctan änderte seine Eigenschaften hierbei vollständig: An Stelle des Campher-Geruchs trat ein Geruch nach reinen Erdöl-Kohlenwasserstoffen; beim Abkühlen

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 577 [1911].

⁸⁾ A. 394, 86 [1912].

blieb der Kohlenwasserstoff flüssig; alle Konstanten waren stark herabgedrückt und auch der Siedepunkt bedeutend geringer: 127–135°.

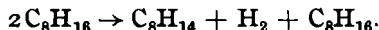
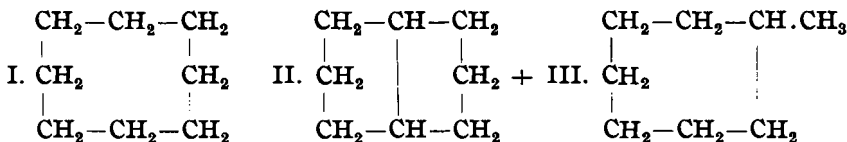
$$d_4^{20} = 0.8241; n_D^{20} = 1.4471; M_D = 36.36.$$

0.0995 g Subst.: 0.3160 g CO₂, 0.1196 g H₂O. — 0.1558 g Subst.: 0.4938 g CO₂, 0.1881 g H₂O.

C₈H₁₄. Ber. C 87.12, H 12.88. Gef. C 86.62, 86.44, H 13.45, 13.51.

Leitet man den gewonnenen Kohlenwasserstoff nochmals über Pt-Kohle, so bleiben seine Eigenschaften unverändert, und eine weitere Dehydrogenisierung tritt nicht ein ($n_D^{20} = 1.4464$). Der Kohlenwasserstoff wird durch KMnO₄ nicht angegriffen, Brom wird nicht addiert, jedoch tritt nach einiger Zeit Substitution ein.

Die Analyse und die Eigenschaften des Dehydrogenisationsproduktes weisen darauf hin, daß das Cyclooctan nur zum Teil dehydrogenisiert wird, daß es 2 H-Atome verliert und dabei in den bicyclischen Kohlenwasserstoff C₈H₁₄ übergeht, dem in der Menge von nahezu 1:1 Mol. das Produkt seiner Isomerisierung beigemischt ist (offenbar Methyl-cycloheptan, III):



Eine Umgruppierung des Cyclooctans in Dimethyl-cyclohexan unter dem Einfluß des Kontaktes mit Pt erscheint unwahrscheinlich, da bei 300° in Gegenwart von Pt eine vollständige Dehydrogenisierung des Dimethyl-cyclohexans unter Bildung von Xylol eingetreten wäre, was jedoch nicht beobachtet wurde. Daß Cyclooctan im Kontakt mit Platin in der Tat eine Umgruppierung erleidet, erhellt aus seinem passiven Verhalten gegen aktivierte Holzkohle, die kein Pt enthält: Beim Überleiten über Kohle bei 300° ändert es seine Eigenschaften nicht: $n_D^{20} = 1.4579$.

Die Bildung von Bicyclo-[0.3.3]-octan (II) aus Cyclooctan kann man sich an der Hand des geometrischen Cyclooctan-Modells veranschaulichen, das in räumlicher Lagerung in 2 Ebenen ohne Spannung der Bindungen aus den 8 C-Atomen konstruiert ist. Aus dem Modell ist ferner zu ersehen, daß beim Verlust von 2 H-Atomen ebenfalls ohne Spannung, und zwar unter Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, leicht Bicyclo-[0.3.3]-octan entstehen muß, welches letzteres ein kondensiertes System von 2 Penta-methylen-Ringen repräsentiert, analog dem Dekahydro-naphthalin, das ein kondensiertes System aus 2 sechsgliedrigen Ringen ist. Die Frage, ob beim Bicyclo-[0.3.3]-octan eine *cis-trans*-Isomerie vorkommt, bleibt noch zu entscheiden, vorausgesetzt, daß es gelingen wird, den Kohlenwasserstoff in individuellem Zustande zu isolieren.

Nach der Hypothese von Balandin sollte Cyclooctan, wie erwähnt, unter dem Einfluß von Platin nicht so leicht wie Cyclohexan dehydrogenisiert werden, was der Versuch auch bestätigt hat.