

222. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak:
Die Umlagerung des Hexamethylen in Methyl-pentamethylen und
Dimethyl-tetramethylen unter der Einwirkung von Aluminium-
bromid und -chlorid.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Universität, Moskau.]
 (Eingegangen am 4. Juni 1932.)

Nach der Theorie von Sachse¹⁾ und Mohr²⁾ soll Cyclohexan in zwei stereoisomeren Formen existenzfähig sein. Diese Annahme eines nicht ebenen Baues für Hexamethylen findet in den Arbeiten von Böeseken³⁾ und in neuester Zeit von Muhammad Qudrat-I-Khuda⁴⁾, „Über spannungs-freie monocyclische Ringsysteme“ eine Bestätigung.

Nachdem die Darstellung der beiden Stereoisomeren des Dekahydro-naphthalins (Hückel)⁵⁾ und des Hydrindans gelungen ist und wir die Möglichkeit der Umlagerung der *cis*-Formen des Dekalins und des Hydrindans in die *trans*-Formen bewiesen haben⁶⁾, war es nun wichtig, die Möglichkeit einer *cis-trans*-Isomerie des Cyclohexans zu verfolgen. Die von uns vor einigen Jahren in dieser Richtung unternommenen Versuche⁷⁾ haben kein bestimmtes Resultat ergeben. Wir wiederholten nun dieselben Versuche unter etwas abgeänderten Bedingungen, indem wir das Aluminium-bromid resp. -chlorid längere Zeit auf Cyclohexan einwirken ließen.

Das Cyclohexan (Deutsche Hydrierwerke), das wir verwendeten, wurde zuerst mit rauchender Schwefelsäure (7%), dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Gegenwart von Natrium destilliert. Die Konstanten des auf diese Weise gereinigten Cyclohexans, Sdp. 80.5—81°; $n_D^{20} = 1.4268$; $d_4^{20} = 0.7783$; $M_D = 27.69$ (M_D ber. für $C_6H_{12} = 27.70$), stimmten mit den von Zelinsky erstmalig für synthet. Cyclohexan angegebenen⁸⁾ überein: Sdp. 80.8—80.9° (korrig.); $n_D^{19.5} = 1.4266$; $d_4^{19.5} = 0.7788$; $M_D = 27.67$.

140 g des reinen Cyclohexans werden unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit mit 148 g (3 Mol. : 1 Mol.) Aluminiumbromid 24 Stdn. auf dem Wasser-bade erwärmt. Im Gegensatz zum Dekalin und Hydrindan löst Cyclohexan nur wenig Aluminiumbromid auf. Unter schwacher Bromwasserstoff-Entwicklung entstand eine geringfügige Schicht einer bräunlich gefärbten Komplexverbindung. Das Reaktionsprodukt wurde von der Komplex-verbindung abgegossen, mit verd. Sodalösung gewaschen, getrocknet und fraktioniert, wobei vier Fraktionen getrennt aufgefangen wurden: bis Sdp. 78° $n_D^{22} = 1.4204$; 78—79° $n_D^{22} = 1.4219$; 79—80° $n_D^{22} = 1.4239$ und 80—81° $n_D^{22} = 1.4248$.

Der zwischen 78—80° siedende Anteil wurde erneut 12 Stdn. mit Aluminiumbromid erwärmt (3 Mol. : 1 Mol.) und das Produkt unter Verwendung eines 53 cm langen Vigreux-Dephlegmators fraktioniert:

1.	unterhalb 75° (wenig)	$n_D^{20} = 1.4154$	—	—	—
2.	75—77°	17 g	$\dots = 1.4182$	$d_4^{20} = 0.7624$	$M_D = 27.80$
3.	77—78°	68 g	$\dots = 1.4212$	$\dots = 0.7676$	$\dots = 27.80$
4.	78—79°	19 g	$\dots = 1.4244$	$\dots = 0.7720$	$\dots = 27.82$

M_D ber. für $C_6H_{12} = 27.70$.

¹⁾ B. 23, 1363 [1890]. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 98, 315 [1918].

³⁾ B. 56, 2411 [1923]. ⁴⁾ C. 1932, I 221. ⁵⁾ A. 441, I [1925].

⁶⁾ B. 58, 1292 [1925], 62, 1658 [1929].

⁷⁾ B. 62, 1658 [1929]. ⁸⁾ B. 34, 2799 [1901].

Sämtliche Fraktionen waren bromfrei und reagierten weder mit Kaliumpermanganat noch mit Brom.

Dieses Produkt könnte ein Gemisch stereoisomerer Formen des Cyclohexans sein, wobei die Fraktion 77—78°, deren Menge verhältnismäßig am größten war, als die stabilere *trans*-Form anzusehen wäre. Der am niedrigsten siedende Anteil ist das Produkt einer tieferen Isomerisation des Cyclohexans, wie wir dies in analogen Fällen beim Dekalin und Hydrindan beobachtet haben⁹⁾.

Es sollten nun die entstandenen cyclischen Verbindungen durch katalytische Dehydrierung getrennt werden. Es war dabei allerdings nicht anzunehmen, daß sich das *trans*-Hexamethylen, falls sich solches gebildet haben sollte, ohne weiteres isolieren ließe. Vielmehr war anzunehmen, daß die *trans*-Form sich in die *cis*-Form umlagern und diese bei der Dehydrierung ebenfalls Benzol liefern würde; denn beim Dekalin haben wir gesehen, mit welcher Leichtigkeit die *trans*-Form bei der katalytischen Dehydrierung in Naphthalin übergeht. In der Tat konnten wir durch Dehydrierung nur die Produkte weitgehender Isomerisation des Cyclohexans fassen.

Jede Fraktion wurde einzeln dehydriert. Als Katalysator verwendeten wir hochaktive platinisierte (30-proz.) Kohle. Die Dehydrierung wurde in einem 40 cm langen Glasrohr von 10 mm Durchmesser ausgeführt mit einer Geschwindigkeit von 10 Tropfen in der Minute. Die Katalyse jeder Fraktion wurde so oft wiederholt, bis der Brechungsindex des Katalysats einen konstanten Wert annahm. Der Katalysator wurde nach jeder Verwendung gewechselt, da seine Aktivität, infolge Anwesenheit von weitgehenden Isomerisationsprodukten des Cyclohexans, die in Berührung mit Platin teilweise zerfallen, beträchtlich sinkt.

Die Fraktion 75—77° ($n_D^{20} = 1.4182$) besaß nach der ersten Behandlung mit dem Katalysator den Brechungsindex von $n_D^{19.5} = 1.4511$, nach dem zweiten Mal stieg der Wert auf $n_D^{19.5} = 1.4552$ an und blieb bei weiterer Behandlung konstant.

Die Dehydrierung der Fraktion 77—78° ($n_D^{20} = 1.4212$) wurde 4-mal wiederholt, wobei die Refraktion auf den konst. Wert von $n_D^{20} = 1.4715$ anstieg.

Die Fraktion 78—79° ($n_D^{20} = 1.4244$) besaß nach beendeter Dehydrierung einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4770$.

Um sicher zu sein, daß alles vorhandene Hexamethylen zu Benzol dehydriert wurde, wurden die beiden Katalysate der letzten Fraktionen vereinigt ($n_D^{19} = 1.4740$) und nochmals dehydriert. Das Endprodukt der Dehydrierung besaß die Refraktion $n_D^{17} = 1.4795$.

Wenn nun in den zu dehydrierenden Fraktionen ausschließlich die *cis*- und *trans*-Formen des Cyclohexans vorliegen würden, so müßte eine vollständige Dehydrierung des Isomerisationsproduktes zu Benzol ($n_D^{20} = 1.5011$) eintreten. Die theoretisch stabilere *trans*-Form könnte sich hierbei in die *cis*-Form umlagern und zu Benzol dehydriert werden.

Das Dehydrierungs-Katalysat wurde zwecks Entfernung des entstandenen Benzols 6-mal mit schwach rauchender Schwefelsäure (7 %), und dann 1-mal mit stärkerer rauchender Schwefelsäure (10 %) behandelt; dabei blieb ein Rest übrig (5 g), der bei 68—70° (740 mm) siedete; $n_D^{17} = 1.3988$; $d_4^{17} = 0.7122$; $M_D = 28.55$. Dieses Produkt ist mit Methyl-pentamethylen, dessen Brechungsindex und Dichte nach Zelinsky¹⁰⁾, $n_D^{18} = 1.4105$; $d_4^{18} = 0.7473$ und nach

⁹⁾ B. 58, 1292 [1925], 62, 1658 [1929].

¹⁰⁾ B. 30, 387 [1897], 35, 2686 [1902].

Kishner¹¹⁾ $n_D^{20} = 1.4101$; $n_D^{20} = 0.7489$, betragen, nicht identisch. Es lag vielmehr Dimethyl-cyclobutan vor, dem geringe Mengen eines gesättigten Kohlenwasserstoffes beigemengt waren:

0.1081 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.1450 g H₂O. — 0.1227 g Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.1665 g H₂O.

C_nH_{2n}. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.27, 85.61, H 14.91, 51.07.

In der Tabelle ist das Ergebnis der Einwirkung von Aluminiumbromid auf *cis*-Dekalin, *cis*-Hydrindan¹²⁾ und Cyclohexan zusammengefaßt:

Substanz	Sdp.	<i>d</i>	<i>n</i>	M _D		Anmerkungen
				gef.	ber.	
<i>cis</i> -Dekalin, unbehandelt	193°	<i>d</i> ⁴ = 0.8911	<i>n</i> = 1.4790	43.91	43.98	
Frakt. d. mit d. Einwirkung von AlBr ₃ umgelagert. <i>cis</i> -Dekalins	I 170—175°	<i>d</i> ^{20.5} ₄ = 0.8511	<i>n</i> ^{20.5} = 1.4603	44.46	—	<i>trans</i> -Dekalin
	II 175—180°	—	<i>n</i> ^{20.6} = 1.4627	—	—	
	III 180—185°	<i>d</i> ²¹ ₄ = 0.8658	<i>n</i> ²¹ = 1.4658	44.18	—	
	IV 185—186.5°	<i>d</i> ^{21.5} ₄ = 0.8682	<i>n</i> ^{21.5} = 1.4675	44.20	—	
<i>cis</i> -Hydrindan, unbehandelt	166°	<i>d</i> ²⁰ ₄ = 0.8745	<i>n</i> ²⁰ = 1.4683	39.48	39.36	
Frakt. d. mit AlBr ₃ umgelagert. <i>cis</i> -Hydrindans ...	I 145—149°	—	<i>n</i> ²¹ = 1.4479	—	—	<i>trans</i> -Hydrindan
	II 49—150°	<i>d</i> ²⁰ ₄ = 0.8391	<i>n</i> ²¹ = 1.4519	39.65	—	
	III 150—152°	—	<i>n</i> ²¹ = 1.4550	—	—	
	IV 152—154°	<i>d</i> ²⁰ ₄ = 0.8549	<i>n</i> ²¹ = 1.4569	39.50	—	
Cyclohexan, unbehandelt	80—81°	<i>d</i> ²⁰ ₄ = 0.7783	<i>n</i> ²⁰ = 1.4268	27.73	27.70	
Frakt. d. umgelagert. Cyclohexans	I 68—70°	<i>d</i> ¹⁷ ₄ = 0.7122	<i>n</i> ¹⁷ = 1.3988	28.55	28.16	Dimethyltetra-methylen <i>trans</i> -Cyclohexan?
	II 70—75°	—	<i>n</i> ²⁰ = 1.4154	—	—	
	III 75—77°	<i>d</i> ²⁰ ₄ = 0.7624	<i>n</i> ²⁰ = 1.4182	27.80	—	
	IV 77—78°	<i>d</i> ²⁰ ₄ = 0.7676	<i>n</i> ²⁰ = 1.4212	27.80	—	
	V 78—79°	<i>d</i> ²⁰ ₄ = 0.7720	<i>n</i> ²⁰ = 1.4244	27.82	—	

*) Inkrement für Vierring 0.46.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß den *cis*-Formen der angewandten Kohlenwasserstoffe höhere Konstanten entsprechen als den *trans*-Formen, was auch zu erwarten war. Die Konstanten der *cis*- und *trans*-Formen des Dekalins und des Hydrindans weisen eine höhere Differenz auf als in dem Falle des Cyclohexans, wenn man annimmt, daß die Fraktion 75—77° die *trans*-Form des Hexamethylen ist.

In einem Nebenversuch haben wir uns überzeugt, daß Aluminiumchlorid dieselben Umlagerungen wie Aluminiumbromid beim Cyclohexan bewirkt.

Auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse kann die Annahme Aschans¹³⁾, daß unter den Isomerisationsprodukten des Naphtha-Hexamethylen, deren

¹¹⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **29**, 584 [1897].

¹²⁾ B. **58**, 1292 [1925], **62**, 1658 [1929].

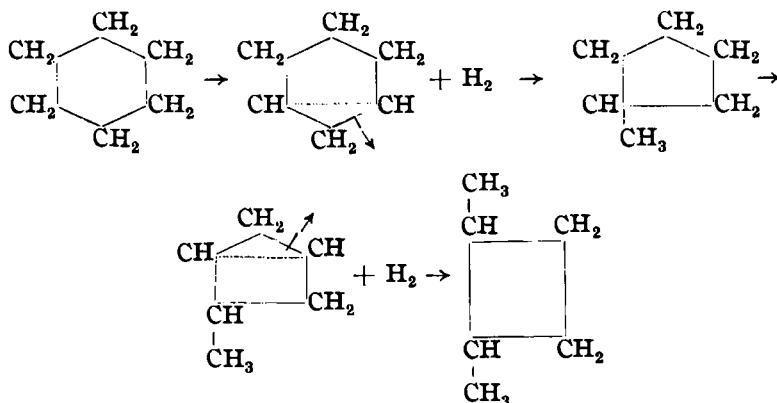
¹³⁾ A. **324**, 1 [1902].

Sdp. zwischen 72° und 77° liegt, Methyl-cyclopentan enthalten ist, bestätigt werden. Die Bildung des Dimethyl-tetramethylen erfolgt sicher über das Methyl-pentamethylen, welches wir beim Behandeln des Dehydrierungsproduktes mit rauchender Schwefelsäure mit dem Benzol zusammen entfernt haben.

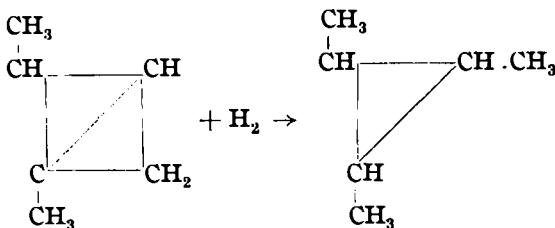
Aus folgendem Versuch geht hervor, daß rauchende Schwefelsäure (7 %) Methyl-cyclopentan auflöst, wobei dieses gleichzeitig schwach oxydiert wird: 7 ccm synthet. Methyl-cyclopentan (Sdp. $71-72^{\circ}$; $n_D^{20} = 1.4100$) wurden 4-mal mit dieser Schwefelsäure und 1-mal mit einer stärker konzentrierten Säure (10 %) behandelt. Als Rest hinterblieben nur 1.5 ccm unveränderten Methyl-pentamethylen.

Durch mehrmaliges Behandeln des Katalysates mit rauchender Schwefelsäure wurden bestimmt nicht nur das Methyl-cyclopentan, sondern auch gewisse Mengen des Dimethyl-cyclobutans entfernt.

Die Umlagerung des Cyclohexans in Dimethyl-cyclobutan unter intermediärer Bildung von Methyl-cyclopentan lässt sich folgendermaßen formulieren:



Bei weiterer Einwirkung des Aluminiumbromids kann das Dimethyl-cyclobutan zu einem bicyclischen Körper dehydriert werden (1,2-Dimethyl-bicyclo[0.1.1]-butan), der durch Wasserstoff-Anlagerung in 1,2,3-Tri-methyl-cyclopropan übergehen würde:



Letzteres könnte schließlich durch H-Aufnahme einen gesättigten Kohlenwasserstoff mit offener Kette ergeben.