

## Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 8.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

14. September.

240. N. D. Zelinsky und E. M. Tarassowa:  
Verhalten der Cycloparaffine bei der Friedel-Craftsschen Reaktion (eine Richtigstellung).[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 7. Juni 1932.)

In diesen Berichten und in „Liebigs Annalen der Chemie“ sind in den letzten Monaten einige Arbeiten erschienen, in welchen die Verfasser<sup>1)</sup> das Verhalten der Cycloparaffine bei der Friedel-Craftsschen Reaktion beschreiben. Da der Anschein erweckt werden könnte, daß durch obige Arbeiten diese Frage zum erstenmal erörtert worden ist, möchten wir darauf hinweisen, daß schon im Jahre 1898 von dem einen von uns die Möglichkeit einer Ketonisierung der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid bewiesen wurde.

Die Arbeiten auf diesem Gebiete wurden mehrere Jahre hindurch fortgeführt und ihre Ergebnisse von Zelinsky in den Sitzungen der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft in den Jahren 1898<sup>2)</sup>, 1899<sup>3)</sup> und 1902<sup>4)</sup>, sowie bei der X. Tagung der Naturforscher und Ärzte in Kiew 1898 vorgetragen. Referate über diese Vorträge sind in der „Chemiker-Zeitung“ veröffentlicht worden<sup>5)</sup>.

Die Untersuchungen über die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf synthetische und Naphtha-Cycloparaffine wurden von Zelinsky und seinen Mitarbeitern seither fortgesetzt und haben die Sammlung eines reichhaltigen Materials auf diesem Gebiete ermöglicht. Zu Beginn der Untersuchungen konnten allerdings nur geringe Mengen (5–10 g) der cyclischen Kohlenwasserstoffe für die Versuche verwendet werden, da diese nur schwer zugänglich waren und aus synthetischen Säuren (Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure) dargestellt werden mußten.

An diesen synthetischen Präparaten hat Zelinsky die Möglichkeit der Ketonisierung derselben gezeigt und somit darauf hingewiesen, daß zwischen rein aromatischen und hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen kein prinzipieller Unterschied besteht. Weiter wurde festgestellt, daß auch 5- oder 7-Ringe und sogar ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Trimethyläthylen, dieselbe Reaktion eingehen.

<sup>1)</sup> Nenitzescu u. Jonescu, A. **491**, 189–208 [1931]; Hopff, B. **64**, 2739, **65**, 482 [1932]; Unger, B. **65**, 467 [1932].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 341 [1898].

<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 402 [1899].

<sup>4)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 846 [1902].

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1898, II 827, 1902, II 1223.

Die Verfasser der oben erwähnten Arbeiten haben ihre Untersuchungen gleich mit großen Mengen Cyclohexan (1—2 kg), das inzwischen leicht zugänglich geworden ist, begonnen und dementsprechend große Mengen Acetylchlorid und Aluminiumchlorid verwendet. Man kann aber nicht sagen, daß das Arbeiten mit so großen Mengen und unter den von den Verfassern beschriebenen Bedingungen für den Verlauf der Reaktion in der gewünschten Richtung vorteilhaft wäre. Vielmehr begünstigen diese Verhältnisse die Bildung von Nebenprodukten und bewirken eine geringere Ausbeute an Keton, wovon wir uns bei Versuchen, zu denen wir 10—100 g Hexamethylen anwendeten, überzeugt haben.

Einen ausführlichen Bericht über die Ergebnisse unserer Untersuchungen über das Verhalten der synthetischen und der Naphtha-Cycloalkane bei der Friedel-Craftsschen Reaktion werden wir demnächst an einer anderen Stelle veröffentlichen. Hier möchten wir nur auf Grund unserer Arbeiten ganz kurz folgendes bemerken:

1. Eine vollständige Umlagerung des Cyclohexans in Methylcyclopentan bei der Friedel-Craftsschen Reaktion findet durchaus nicht immer statt (wie in den oben erwähnten Arbeiten angegeben wird), sondern ist lediglich von den Versuchs-Bedingungen abhängig.

2. Werden molare Mengen Cyclohexan, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid bei  $70^{\circ}$  unter energischem Rühren miteinander in Reaktion gebracht, so beträgt die Reaktionsdauer nur 4 Stdn. Das Keton, das unter diesen Bedingungen entsteht, geht, trotz vorangehender Reinigung über das Semicarbazon, im Bereich von  $69$ — $80^{\circ}$  über. Die Hauptmenge des Produktes siedet bei  $69.5$ — $71^{\circ}$  (20 mm);  $n_D^{20} = 1.4419$ ;  $d_4^{20} = 0.9019$ . Das Semicarbazon dieser Fraktion schmilzt bei  $157^{\circ}$ .

Unter diesen Bedingungen wurde also kein einheitliches Keton erhalten. Die Eigenschaften der Hauptmenge des Produktes (Sdp.  $69.5$ — $71^{\circ}$ ) stimmen mit den von Nenitzescu und Jonescu für das von ihnen erhaltene Keton angegebenen überein<sup>6)</sup>.

3. Wird Aluminiumchlorid im Überschuß verwendet (2 Mol. : 1 Mol. Acetylchlorid), so dauert die Reaktion auch nur 4.5 Stdn. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton siedet bei  $69$ — $72^{\circ}$  (20 mm);  $n_D^{18} = 1.4439$ ;  $d_4^{18} = 0.8949$ ; Schmp. des Semicarbazons  $163^{\circ}$ . Die unter den beschriebenen Bedingungen erhaltenen Ketone sind beide halogen-frei und besitzen schwach ungesättigten Charakter. Ihr Gemisch (10.5 g) wurde in Gegenwart eines hochaktiven Platin- und Palladiummohrs bei  $13^{\circ}$  und unter gewöhnl. Druck hydriert. In kurzer Zeit wurden 182 ccm Wasserstoff verbraucht, was einem Gehalt von 8.7% an ungesättigtem Keton entspricht.

4. Ist bei der Ausführung des Versuchs Hexamethylen im Überschuß zugegen (etwas über 2 Mol. : 1 Mol. Acetylchlorid : 1 Mol. Aluminiumchlorid) und wird die Reaktion bei  $35^{\circ}$  ausgeführt, so beträgt die Reaktionsdauer ebenfalls 4 Stdn., jedoch schmilzt das aus dem entstandenen Keton erhaltene Semicarbazon wesentlich höher: bei  $210^{\circ}$ . Das über dieses Semicarbazon gereinigte Keton siedet bei  $64$ — $80^{\circ}$  (10 mm) und enthält 53.7% eines ungesättigten Ketons. Die Hauptmengen bildeten folgende Fraktionen: I.  $64$ — $65^{\circ}$  (10 mm);  $n_D^{18} = 1.4599$ ;  $d_4^{18} = 0.9196$ ; II.  $74^{\circ}$  (10 mm);  $n_D^{18} = 1.4778$ ;  $d_4^{18} = 0.9400$ .

<sup>6)</sup> Nenitzescu u. Jonescu, A. 491, 189—208 [1931].

5. Mit technischem sublimiertem Aluminiumchlorid, das 3% Eisenchlorid enthält, verläuft die Reaktion etwas anders als mit dem chemisch reinen Präparat (Kahlbaum), das von uns für die Versuche verwendet wurde. In diesem Falle entsteht ein Keton, dessen Konstanten höhere Werte aufweisen, was auf seinen stärker ungesättigten Charakter schließen läßt: I. 63–65° (10 mm);  $n_D^{10} = 1.4639$ ;  $d_4^{10} = 0.9268$ ; II. 72–73° (12 mm);  $n_D^{18} = 1.4795$ ;  $d_4^{18} = 0.9437$ . Der Gehalt an ungesättigtem Keton wurde zu 62.4% bestimmt. Das Semicarbazone ist nicht einheitlich und besteht aus einer in Alkohol leicht löslichen und einer schwer löslichen Form vom Schmp. 221°.

6. Läßt man Cyclohexan auf die nach Böeseken<sup>7)</sup> aus Aluminiumchlorid und Acetylchlorid dargestellte Komplexverbindung einwirken, wobei die Reaktions-Temperatur 30° nicht übersteigen darf, so tritt nach 2 Stdn. plötzlich Reaktion ein unter lebhafter HCl-Entwicklung. Das Keton, das unter diesen Bedingungen entsteht, besitzt noch stärker ungesättigten Charakter, als die weiter oben beschriebenen Ketone. Der Gehalt an ungesättigter Verbindung beträgt 85.1%. Die Hauptmenge des Ketons siedet bei 69–71° (13 mm);  $n_D^{20} = 1.4812$ ;  $d_4^{20} = 0.9465$ . Derselbe Versuch liefert bei Anwendung von Aluminiumbromid ausschließlich ungesättigtes Keton. Der Schmelzpunkt der Semicarbazone dieser beiden Ketone beträgt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 221° unt. Zers.

7. Ein Überschuß an Aluminiumchlorid behindert merkwürdigerweise die Dehydrierung des Hexamethylens.

8. In allen Fällen der Einwirkung von Cyclohexan auf Säurechloride in Gegenwart von Aluminiumchlorid wird Wasserstoff frei, der die Säurechloride zum Teil zu den entsprechenden Aldehyden reduziert.

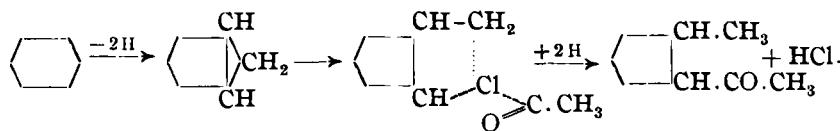
9. Die Verfasser der eingangs erwähnten Arbeiten geben keinen Aufschluß über den ungesättigten Charakter der von ihnen erhaltenen Ketone. Die physikalischen Eigenschaften der betr. Ketone sind nur von Nenitzescu und Jonescu beschrieben worden.

10. Obwohl in dem Verhalten des Benzols und des Hexamethylens bei der Friedel-Craftsschen Reaktion kein prinzipieller Unterschied besteht, ist die Ausbeute an Keton doch sehr verschieden. Während Benzol 90% Acetophenon liefert, entstehen aus Cyclohexan nur 40–50% an Rohketon.

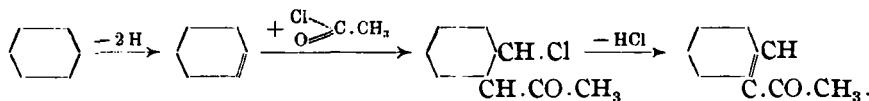
Wir sind zu der Überzeugung gelangt, daß das Cyclohexan bei der Acetylierung in Gegenwart von Aluminiumchlorid in 2 stereoisomeren Formen reagiert, im Sinne der Theorie von Sachse und Mohr. Primär erfolgt eine Dehydrierung, die bei beiden Stereoisomeren verschieden verläuft. Bei der *trans*-Form, deren *ortho*-ständige Wasserstoffatome in verschiedenen Ebenen gelagert sind, erfolgt die Wasserstoff-Abspaltung in *m*-Stellung unter Bildung einer Brücken-Bindung. In dem auf diese Weise entstandenen bicyclischen System tritt Aufspaltung des Trimethylengringes ein, wobei zwei Valenzen des Kohlenstoffs frei werden. Der abgespaltene Wasserstoff und die unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids

<sup>7)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 20, 102–106 [1901].

gelockerte Bindung des Chlors in Acetylchlorid bewirken dann die unmittelbare Acetylierung und Methylierung des entstandenen Pentamethylenringes:



Unter milderen Versuchs-Bedingungen (bei  $30^0$ ) wird die *cis*-Form, deren *ortho*-ständigen Wasserstoffatome in einer Ebene liegen, leichter dehydriert; hierbei entsteht primär Cyclohexen und aus diesem nach dem Schema von Wieland und Bettag<sup>8)</sup> Tetrahydro-acetophenon:



Der bei dieser Reaktion freiwerdende Wasserstoff wird teilweise zur Reduktion des Säurechlorides zum Aldehyd verbraucht, daneben wird ein Teil des vorhandenen ungesättigten Ketons zu Hexahydro-acetophenon reduziert. Beim Vergleich des Hexahydro-acetophenons, das von Zelinsky über die Mg-Verbindung des Cyclohexylchlorides dargestellt wurde<sup>9)</sup>, mit dem Keton, das bei der Einwirkung von Cyclohexan auf die Böesekensche Komplexverbindung und nachfolgender Hydrierung entsteht, tritt die große Ähnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Ketone zutage:

Hexahydro-acetophenone: aus Hexamethylen: Sdp.<sub>12</sub> 62.8—62.9°  $d_4^{20} = 0.9115$ ,  $n_D^{16} = 1.4497$ , aus der Komplexverbindung: Sdp.<sub>15</sub> 65°,  $n_D^{16} = 1.4494$ ,  $d_4^{20} = 0.9110$ .

Das Semicarbazon aus der erstenen Verbindung schmilzt bei 175—175.5°, das aus der zweiten bei 171—172°, das aus dem Gemisch der beiden Ketone bei 149—150°. Die Depression des Schmelzpunktes ist darauf zurückzuführen, daß die beiden Ketone Derivate stereoisomerer Formen des Cyclohexans sind.

Unger<sup>10)</sup> stellte ein Keton dar, das ein bei 221° schmelzendes Semicarbazon gibt: nach Unger soll dieses Keton die stabile Form des 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentens sein, die durch Reduktion in die labile Form umgelagert wird. Das von uns bei der Einwirkung von Hexamethylen auf die Komplexverbindung erhaltene ungesättigte Keton dürfte mit dem Ungerschen Keton identisch sein; somit findet unter diesen Bedingungen keine Isomerisation des Hexamethylenringes statt.

<sup>8)</sup> B. 55, 2246—2255 [1922]. <sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 632 [1905].

<sup>10)</sup> B. 65, 469—472 [1932].