

uns eine ganze Reihe derartiger Beispiele bekannt, ebenso auch bei den Oxyverbindungen (*d*-Fructose) und den Verbindungen mit Oxy- und Aminogruppen (*d*-Glucosaminsäure).

Hrn. stud. chem. A. Kranklis, der mir bei den Drehungs-Bestimmungen half, sage ich meinen herzlichen Dank.

Riga, den 16. August 1932.

314. N. D. Zelinsky und E. I. Margolis: Dehydrogenisation der stereoisomeren Dimethyl-cyclohexane; Kontakt-Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Formen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 8. September 1932.)

Im Jahre 1929 erschien eine Abhandlung von A. Balandin „Zur Theorie der heterogenen Katalyse“¹⁾, in welcher der Verfasser auf Grund der von ihm aufgestellten Multiplett-Theorie zu dem Ergebnis gelangt, daß 1. nur 6-gliedrige Ringe dehydriert werden können, 2. an einem Kohlenstoff bisubstituierte Cyclohexane nicht dehydrierbar sind, 3. Cyclohexane, die an verschiedenen Kohlenstoffatomen substituiert sind, deren Substituenten sich jedoch in *trans*-Stellung befinden, ebenfalls keine Dehydrierung erleiden, es sei denn, daß diese zunächst in *cis*-Stellung übergehen. Diese Multiplett-Theorie befaßt sich mit den räumlichen Verhältnissen unter den reagierenden Molekülen und dem Krystallgitter des betreffenden Metall-Katalysators.

Ein Beispiel für ein bisubstituiertes Cyclohexan, dessen Substituenten sich an einem C-Atom befinden, ist das 1.1-Dimethyl-cyclohexan, das von Zelinsky und Djelzowa²⁾ untersucht wurde, wobei sich ergab, daß dieser Kohlenwasserstoff nicht dehydriert werden kann, da es sich nicht um einen hexahydro-aromatischen Körper handelt. Aus einer Reihe von Untersuchungen, die Zelinsky³⁾ und seine Mitarbeiter ausgeführt haben, geht hervor, daß nur hexahydro-aromatische Körper leicht dehydriert werden. Auf diese Untersuchungen verweist Balandin in seiner Abhandlung als experimentelle Stütze für seine Theorie. Um die Richtigkeit der Ausführungen Balandins experimentell nachzuprüfen, untersuchten wir die isomeren *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexane.

Obwohl die *cis*- und *trans*-Formen dieser Dimethyl-cyclohexane durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Xylole dargestellt werden können, resultiert jedoch meistens ein Gemisch der stereoisomeren Kohlenwasserstoffe, in dem die eine oder die andere Form vorherrscht, je nach den Versuchs-Bedingungen.

Nach Skita⁴⁾ entsteht bei der Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Alkohole in alkalischer Lösung die *trans*-Form und in saurer Lösung die *cis*-Form, was jedoch von Auwers⁵⁾ bestritten wird. Vavon und seine Mitarbeiter⁶⁾ gingen bei ihren Untersuchungen stereoisomerer cyclischer

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 289 [1929]. ²⁾ B. **56**, 1716 [1923].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1220 [1911], **44**, 275 [1912]; B. **45**, 3678 [1912], **56**, 787, 1723 [1923]. ⁴⁾ A. **431**, I [1923].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 209 [1930].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1138, **41**, 357, 677, **43**, 667, **45**, 763, 961, **47**, 901 [1930].

Tabelle I.

| Verfasser | | Sdp. | p | d | n_D | Darstellungsmethode |
|---|--------------|-------------------------|-----|---------------------|--------------------------|--|
| o-Dimethyl-cyclohexan. | | | | | | |
| Sabatier u. Senderens ⁷⁾ . | — | 126° | 760 | $d_4^{20} = 0.8008$ | — | Ni |
| Eykman ⁸⁾ | — | 124.5° | 731 | „ = 0.7880 | 1.43134 | Ni |
| Zelinsky ⁹⁾ | — | 127.5—128° | 760 | $d_4^{20} = 0.7893$ | $n_D^{20} = 1.4321$ | |
| Zelinsky u. Turowa-Pollak ¹⁰⁾ | — | 129—130° | 758 | „ = 0.7906 | „ = 1.4335 | Os |
| Eisenlohr ¹¹⁾ ... | <i>cis</i> | 126.5° | 750 | „ = 0.7822 | — | Pt-Mohr in saurer Lösung |
| Eisenlohr..... | <i>trans</i> | 124.5° | 755 | „ = 0.7798 | — | Ni |
| Skita ¹²⁾ | <i>cis</i> | 126.5° | 760 | „ = 0.7860 | „ = 1.43114 | Pt-Mohr in saurer Lösung |
| Skita..... | <i>trans</i> | 124° | 760 | „ = 0.7800 | „ = 1.43037 | kolloid. Pt |
| Chavanne ¹³⁾ ... | <i>cis</i> | 128.4—129.5° (korr.) | | $d_4^{15} = 0.8015$ | — | Pt-Mohr |
| p-Dimethyl-cyclohexan. | | | | | | |
| Sabatier..... | — | 120° (korr.) | | $d_4^{20} = 0.7866$ | — | |
| Eykman ¹⁴⁾ | — | 120—120.2° | 768 | $d_{22} = 0.7620$ | $n_D = 1.41835$ | |
| Zelinsky u. Naumow ¹⁵⁾ .. | | 118.2—118.6° | 732 | $d_4^{20} = 0.7690$ | $n_D^{20} = 1.4244$ | Synthetisches Präparat |
| Zelinsky u. Turowa-Pollak.. | — | 119.5—120° (korr.) | — | — | „ = 1.4260 „ = 1.4250 | Os bei 40—50° Os bei 100—110° |
| Eisenlohr..... | <i>cis</i> | 120.5° | 755 | „ = 0.7671 | — | |
| Eisenlohr..... | <i>trans</i> | 119—119.5° | 755 | „ = 0.7638 | — | |
| Skita..... | <i>cis</i> | 121.5° | 760 | „ = 0.7730 | „ = 1.4230 | |
| Skita..... | <i>trans</i> | 119.5° | 760 | „ = 0.7690 | „ = 1.42095 | |
| Chavanne..... | <i>cis</i> | 123.4° | 760 | „ = 0.7950 | — | Der bei der Abkühlung der Mutterlauge krystallisierende Anteil |
| Chavanne..... | <i>cis</i> | 123.7° | 760 | $d_4^{15} = 0.7810$ | — | |
| m-Dimethyl-cyclohexan. | | | | | | |
| Sabatier..... | — | 121° | 760 | $d_4^{20} = 0.7871$ | — | |
| Eykman..... | — | — | — | $d_4^{25} = 0.7661$ | — | |
| Eisenlohr..... | <i>cis</i> | 121° | 760 | $d_4^{20} = 0.7735$ | — | |
| Eisenlohr..... | <i>trans</i> | 119° | 756 | — | — | |
| Skita..... | <i>cis</i> | 121.5° | 760 | „ = 0.7730 | $n_D^{20} = 1.42300$ | |
| Skita..... | <i>trans</i> | 119.5° | 760 | „ = 0.7690 | „ = 1.42095 | |
| Chavanne..... | <i>cis</i> | 119.5° | 760 | $d_4^{15} = 0.7728$ | — | Aus der Mutterlauge auskrystallisiert |
| | <i>cis</i> | 119.5° | | „ = 0.7759 | — | |

Alkohole bei der Darstellung der *cis*-Formen von den entsprechenden Ketonen aus, die mittels Platinmohrs in essig- oder salzsaurer Lösung hydriert wurden.

⁷⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 4, 48 [1905].

⁸⁾ Chem. Weekblad 8, 651; C. 1911, II 1029.

⁹⁾ B. 57, 50 [1924].

¹⁰⁾ B. 62, 2865 [1929].

¹¹⁾ C. 1926, I 1173.

¹²⁾ C. 1922, I 958.

¹³⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 31, 95 [1922].

¹⁴⁾ C. 1907, II 1205.

¹⁵⁾ R. 21, 2206 [1908].

Die Reduktion dieser Ketone mit Natrium in alkohol. Lösung lieferte die *trans*-Formen.

Die *trans*-Formen der Dimethyl-cyclohexane entstehen bei der Hydrierung der entsprechenden Xylole in Gegenwart von Nickel; die *cis*-Formen herrschen vor, wenn die Hydrierung unter Anwendung von kolloidem Platin oder Platinmohr als Katalysator erfolgt. Für die Reinheit der erhaltenen Präparate sind seine Konstanten maßgebend. Nach der Regel von Auwers besitzt bekanntlich die *cis*-Verbindung einen größeren Brechungsindex, höheres spezifisches Gewicht und eine geringere Molekularrefraktion als die *trans*-Verbindung. Die Konstanten der nach verschiedenen Methoden dargestellten Dimethyl-cyclohexane weichen verhältnismäßig stark voneinander ab (s. Tabelle 1).

Beschreibung der Versuche.

Das *o*-Dimethyl-cyclohexan haben wir durch Reduktion des *o*-Xylols in Gegenwart von Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Das von uns verwendete *o*-Xylol (Kahlbaum) besaß folgende Konstanten: Sdp. 143° (747 mm), $n_D^{20} = 1.5073$, $d_4^{18} = 0.880$, $n_D^{20} 1.5059$.

Tabelle 2: *o*-Dimethyl-cyclohexan (M_D ber. = 36.94).

| Katalysator | t^0 der Hydrogenisation | Sdp. | p | Sdp. kor. | n_D^{20} | d_4^{20} | M_D |
|-----------------------|---------------------------|------------|-------|--------------|------------|------------|-------|
| Pd-Kohle ... | 155—160° | 125—125.5° | 751 | 125.5—126° | 1.4327 | 0.7820 | 37.22 |
| Ni auf Al_2O_3 ... | 170—175° | 125—125.5° | 754.5 | 125.3—125.8° | 1.4328 | 0.7821 | 37.21 |
| Ni | 175° | 124.5—125° | 753.5 | 124.8—125.3° | 1.4321 | 0.7811 | 37.20 |
| Os + Asbest (25 %) | 50—70° | 127.5—128° | 745 | 128.3—128.7° | 1.4333 | 0.7905 | 36.88 |
| Os + Asbest (25 %) | 150° | 126—126.5° | 723 | 127.3—127.5° | 1.4325 | 0.7892 | 36.85 |

Das Katalysat wurde jedesmal zwecks Entfernung eventueller Reste von Xylol mit rauchender Schwefelsäure (7 %) ausgeschüttelt, gewaschen, sorgfältig getrocknet und über Natrium destilliert.

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Konstanten des *o*-Dimethyl-cyclohexans, das durch Hydrieren in Gegenwart von Osmium erhalten wurde, mit den Eigenschaften des unter den gleichen Bedingungen von Zelinsky und Turowa⁷⁾ dargestellten Kohlenwasserstoffs übereinstimmen: er weist den höchsten Siedepunkt auf, besitzt das höchste spezifische Gewicht und die geringste Molekularrefraktion. Die niedrigsten Konstanten besitzt das Präparat, das durch Hydrieren unter Anwendung von Nickel als Katalysator erhalten wurde. Die Konstanten der Hydrierungsprodukte, zu deren Darstellung die üblichen Katalysatoren angewendet wurden, weisen einen mittleren Wert auf und sind offenbar Gemische beider stereoisomeren *o*-Dimethyl-cyclohexane. Man kann hieraus schließen, daß Osmium bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Reaktion in dem Sinne begünstigt, daß die *cis*-Form gebildet wird; bei höherer Temperatur entsteht ein Gemisch, in dem die *cis*-Form vorherrscht.

¹⁶⁾ B. 62, 2865 [1929].

Nickel dagegen begünstigt bei der Hydrierung die Entstehung der *trans*-Form. Es gelang uns sogar, das *cis*-*o*-Dimethyl-cyclohexan unter der Wirkung des Nickel-Katalysators in die *trans*-Form umzulagern.

Das *o*-Dimethyl-cyclohexan, das durch Hydrieren des *o*-Xylols in Gegenwart von Osmium bei 50–70° erhalten wurde, besitzt folgende Konstanten: Sdp. 128.3–128.7° (760 mm), $n_D^{20} = 1.4333$, $d_4^{20} = 0.7905$, die der *cis*-Form des *o*-Dimethyl-cyclohexans entsprechen (s. Tabelle 2).

Beim Überleiten des *cis*-*o*-Dimethyl-cyclohexans über den Nickel-Katalysator bei 175° im Wasserstoffstrom erhielten wir ein Produkt dessen Konstanten von denen des Ausgangs-Präparates verschieden waren: Sdp. 126–126.5° (758 mm), $n_D^{20} = 1.4326$, $d_4^{20} = 0.7823$. Die Konstanten dieses Produktes und des durch unmittelbare Hydrierung des *o*-Xylols in Gegenwart von Nickel erhaltenen *trans*-*o*-Dimethyl-cyclohexans stimmen gut überein (s. Tabelle 2).

Es ist noch nicht aufgeklärt, ob die Bildung der *cis*- bzw. der *trans*-Form allein von dem angewendeten Katalysator abhängig ist, oder ob hier auch die Temperatur eine maßgebende Rolle spielt.

Das *cis*- und *trans*-*o*-Dimethyl-cyclohexan, sowie die Gemische der beiden Stereoisomeren, wurden der Dehydrogenisations-Katalyse unterworfen. In allen Fällen wurde mit dem gleichen Katalysator gearbeitet, auch wurden die gleichen Versuchs-Bedingungen eingehalten. Der Kohlenwasserstoff wurde über Platin-Kohle (25 %) bei 300° in schwachem Wasserstoffstrom mit der Geschwindigkeit von 4 Tropfen in der Minute geleitet. Die *cis*- und die *trans*-Form entwickelten bei einmaliger Behandlung mit gleicher Intensität Wasserstoff und gingen dabei in *o*-Xylol über, wie aus den Konstanten ersichtlich ist; die *cis*-Form ergab folgendes Produkt: Sdp. 143–143.5° (764 mm), $n_D^{20} = 1.5058$, $d_4^{20} = 0.8757$; die *trans*-Form: Sdp. 142–143° (755 mm), $n_D^{20} = 1.5061$, $d_4^{20} = 0.8747$; d. h. in beiden Fällen verlief die Dehydrierung gleichartig und vollständig.

Analoge Untersuchungen wurden mit *p*-Xylol ausgeführt. Wir benutzten ein Präparat (Kahlbaum), das folgende Konstanten besaß: Sdp. 137° (758 mm), $n_D^{20} = 1.4958$, $d_4^{20} = 0.8577$; dieses Präparat krystallisierte vollständig beim Abkühlen. Die Reduktion in Gegenwart verschiedener Katalysatoren ergab Resultate, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind:

Tabelle 3: *p*-Dimethyl-cyclohexan.

| Katalysator | t^0 der Hydrogenisation | Sdp. | p | Sdp. korr. | n_D^{20} | d_4^{20} | M_D |
|--------------|---------------------------|------------|-------|--------------|------------|------------|--------------|
| Pt-Kohle ... | 155–160° | 119–120° | 753.4 | 119.3–120.3° | 1.4248 | 0.7708 | 37.18 |
| Ni | 175° | 119–120° | 740 | 120–121° | 1.4224 | 0.7688 | 37.08 |
| | | | | | | | <i>trans</i> |
| Os-Asbest .. | 50–65° | 121–121.5° | 750 | 121.5–122° | 1.4257 | 0.7750 | 37.02 |
| | | | | | | | <i>cis</i> |

Durch Reduktion des *p*-Xylols in Gegenwart von Osmium bekamen wir ein Präparat, das die höchsten Konstanten aufwies, d. h. dem *cis*-*p*-Dimethyl-cyclohexan entsprach.

Die Umlagerung der *cis*-Form in die *trans*-Form unter Anwendung des Nickel-Katalysators und unter Einhaltung der weiter oben erwähnten Bedingungen, ergab ein Produkt mit folgenden Konstanten: Sdp. 119–120° (752 mm), $n_D^{20} = 1.4231$, $d_4^{20} = 0.7686$; M_D 37.15.

Somit entsteht auch aus *p*-Xylol durch Reduktion in Gegenwart von Nickel die *trans*-Form des *p*-Dimethyl-cyclohexans, in Gegenwart von Osmium aber das *cis*-*p*-Dimethyl-cyclohexan, das durch Nickel wieder in die *trans*-Form umgelagert werden kann.

Anders waren die mit *m*-Xylol erzielten Resultate. Schon Chavanne¹⁷⁾ hat darauf hingewiesen, daß die *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexane nur durch katalytische Hydrierung des *o*-Xylols einzeln dargestellt werden können, während aus *p*- und *m*-Xylol unter den gleichen Bedingungen unentwirrbare Gemische beider Formen des 1.4- bzw. 1.3-Dimethyl-cyclohexans entstehen. Unsere obigen Versuche haben demgegenüber gezeigt, daß auf diesem Wege auch *cis*- und *trans*-*p*-Dimethyl-cyclohexan rein dargestellt werden können; dagegen stimmen unsere Versuche mit dem *m*-Xylol in ihren Resultaten mit Chavannes Ergebnissen überein.

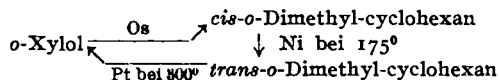
Das von uns verwendete *m*-Xylol wurde aus dem käuflichen Präparat (Kahlbaum) herausfraktioniert: Sdp. 137.5—138° (747.5 mm), $n_D^{20} = 1.4962$, $d_4^{20} = 0.8634$.

Tabelle 4: *m*-Dimethyl-cyclohexan.

| Katalysator | ° der Hydrogenisation | Sdp. | p | Sdp. korr. | n_D^{20} | d_4^{20} | M_D |
|--------------|-----------------------|------------|-----|------------|------------|------------|-------|
| Pt-Kohle ... | 155—160° | 120.5—121° | 761 | 120.5—121° | 1.4252 | 0.7721 | 37.14 |
| Ni | 175—180° | 120—120.5° | 750 | 120.5—121° | 1.4259 | 0.7701 | 37.28 |
| Os-Asbest .. | 55—65° | 119.5—120° | 751 | 120—120.5° | 1.4252 | 0.7693 | 37.30 |

Es gelang auch uns nicht, aus *m*-Xylol das *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexan gesondert darzustellen.

Aus unseren Versuchen geht hervor: 1) Bei der katalytischen Hydrierung des *o*- und *p*-Xylols in Gegenwart von Osmium bei 50—70° entstehen die entsprechenden *cis*-Dimethyl-cyclohexane, in Gegenwart von Nickel aber wird die *trans*-Form gebildet. 2) *m*-Xylol gibt bei der katalytischen Hydrierung mit den erwähnten Katalysatoren stets ein Gemisch beider stereoisomerer Formen. 3) Nickel als Katalysator bewirkt die Umlagerung der *o*- und *p*-Dimethyl-cyclohexane in die *trans*-Formen. 4) Die *cis*- und *trans*-Formen dieser Dimethyl-cyclohexane zeigen bei der Dehydrogenisation gleiches Verhalten. Die Frage, ob bei der Dehydrogenisation der *trans*-Formen zunächst eine Umlagerung in die *cis*-Form stattfindet, wie es Balandins Anschauung erfordert, nach der nur die *cis*-Form räumlich dem Krystallgitter des Platin-Katalysators angepaßt ist, ist noch nicht geklärt. 5) Unter Benützung der Osmium- und Nickel-Katalysatoren ist es möglich, folgenden Kreislauf der Umlagerungen zu bewirken:



Dasselbe Schema gilt für das *p*-Xylol.

Zwischen den *cis*- und *trans*-Formen der Dimethyl-cyclohexane muß ein Gleichgewicht bestehen: [*cis* \rightleftharpoons *trans*], welches unter dem Einfluß des Nickel-Katalysators nach rechts verschoben werden kann. Es muß aber auch die Möglichkeit vorhanden sein, unter Anwendung eines geeigneten Katalysators und unter bestimmten Versuchsbedingungen, dieses Gleichgewicht nach links zu verschieben.

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 31, 95 [1922].

¹⁸⁾ l. c.