

14. N. D. Prjanischnikow und S. I. Schujkina: Über die Einwirkung metallischen Natriums auf 1.4-Dibrom-cyclohexan.

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Instituts für Tierzucht, Moskau, U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 30. November 1933.)

N. D. Zelinsky und K. A. Kozeschkow¹⁾ haben eine Arbeit über Darstellung und Eigenschaften des bicyclo-[0.2.2]-Hexans veröffentlicht. Das große theoretische Interesse, welches das Studium derartiger bicyclischer Systeme beanspruchen darf, veranlaßte uns, diesen Kohlenwasserstoff zwecks näherer Untersuchung seiner Eigenschaften nochmals darzustellen. Wir benutzten hierbei die von Zelinsky und Kozeschkow (l. c.) beschriebene Methode: Einwirkung von metallischem Natrium auf *cis*-1.4-Dibrom-cyclohexan und Fraktionieren der Produkte.

Der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff C_6H_{10} reagiert äußerst energisch mit Brom. Die Menge des addierten Halogens ist von der Brom-Konzentration der Lösung abhängig. Bei der Bestimmung der Jodzahl nach Wijss färbt sich die Lösung infolge Jod-Ausscheidung dunkel, was nach Böeseken und Gelber²⁾ auf die Anwesenheit von konjugierten Doppelbindungen in der untersuchten Substanz hinweist. Beim Durchschütteln des Kohlenwasserstoffes mit überschüssiger Permanganat-Lösung tritt energische Reaktion ein. In der wäßrigen Lösung, die die Oxydationsprodukte enthält, konnten, nach Zerstörung des überschüssigen Kaliumpermanganats, Bernsteinsäure und Adipinsäure nachgewiesen werden. Erstere wurde durch die Pyrrol-Reaktion gekennzeichnet und als Bariumsalz gefällt; die Adipinsäure wurde in Form ihres Silbersalzes isoliert.

Beim Überleiten des Kohlenwasserstoffes über Pd-Asbest nach Zelinsky³⁾, konnte unter den Reaktionsprodukten Benzol nachgewiesen werden. Demnach verhält sich der von uns untersuchte Kohlenwasserstoff bei der irreversiblen Katalyse nach Zelinsky wie Cyclohexen oder Cyclohexadien.

Ein Vergleich der physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffes mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung zeigt, daß das von uns erhaltene Produkt nicht einheitlich ist. Die Halogen-Anlagerung, die Bildung von Bernsteinsäure und Adipinsäure bei der Permanganat-Oxydation, sowie die Entstehung von Benzol beim Überleiten des Kohlenwasserstoffes über Palladium werden verständlich, wenn man annimmt, daß unser Produkt ein Gemisch von Cyclohexadien, Cyclohexen und Cyclohexan ist. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Parachor-Bestimmung bekräftigt. So wurde das Inkrement des Parachors zu -15.84 gefunden; der nach Sippel für den Sechsring berechnete Wert ist -17.1 , der für den bicyclischen Kohlenwasserstoff berechnete -23.2 .

Die vollständige Trennung eines solchen Kohlenwasserstoff-Gemisches durch Fraktionierung erscheint unmöglich, nicht nur infolge der nahe gelegenen Siedepunkte, sondern auch wegen der Neigung zur Bildung azeotroper Mischungen. Cyclohexan und Cyclohexadien bilden ein azeotropes Gemisch, das bei 79.2° siedet und aus 48% Cyclohexadien und 52% Cyclohexan besteht⁴⁾. Ein solches Gemisch ist seinen physikalischen und chemischen

¹⁾ B. **60**, 1102 [1927].

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 [1927].

³⁾ B. **57**, 2055 [1924].

⁴⁾ Ber. Forsch.-Institut. Gronsaphtha: „Chemische Zusammensetzung der Naphtha und Naphtha-Produkte“ [1931].

Eigenschaften nach dem von uns untersuchten Kohlenwasserstoff sehr ähnlich, was aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Kohlenwasserstoff	Sdp.	Dichte	Brechungsindex	Jodzahl	Molekularrefraktion	
					gef.	ber.
„bicyclo-[0.2.2]-Hexan“ (Zelinsky u. Kozeschkow)	78.5°—79.5° (732 mm)	$d_4^{19} = 0.8245$	$n_D^{19} = 1.4475$	—	26.61	C_8H_{10} 25.51
Von uns untersuchte Frakt.	77—82°	$d_4^{23} = 0.8108$	$n_D^{23} = 1.4450$	300.44	26.94	C_8H_{10} 25.51
Cyclohexan	80.8—81°	$d_4^{19.5} = 0.7788$	$n_D^{19.5} = 1.4266$	—	—	C_8H_{12} 27.71
Cyclohexen (Eijkman)	83.5° (korr.)	$d_4^{18} = 0.8120$	$n_D^{22.1} = 1.44507$	309.28	—	C_8H_{10} 27.24
Cyclohexadien (Zelinsky, Brühl, Crossley)	80.5° 81.5—82° 84—86°	$d_4^{21.2} = 0.8466$	$n_D^{20} = 1.4700$	634.15	—	C_8H_8 26.77

Es ist uns somit nicht gelungen, irgendwelche Beweise für das Vorhandensein eines bicyclischen Kohlenwasserstoffes unter den Produkten der Einwirkung von Natrium auf 1.4-Dibrom-cyclohexan zu erbringen.

Unsere Beobachtungen stimmen im übrigen vollkommen mit den Ergebnissen der ausführlichen Untersuchungen Filippows⁵⁾ überein, welcher zeigen konnte, daß bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf 1.4-Dibrom-pentan ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen — Piperiden, Penten und *n*-Pentan — entsteht, und nicht wie Colman und Perkin⁶⁾ vermuteten, Methyl-cyclobutan. In Übereinstimmung hiermit ist auch bei der Einwirkung von Natrium auf 1.4-Dibrom-cyclohexan die Bildung von Cyclohexadien und seinen Reduktionsprodukten — Cyclohexen und Cyclohexan — zu erwarten. Als Nebenreaktion tritt bei der Halogen-Abspaltung Ringsprengung ein, die zur Bildung von Diallyl und geringen Mengen gasförmiger Produkte führt.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir 1.4-Cyclohexandion, das durch Kondensation von Bernsteinsäure-diäthylester zu Succinyl-bernsteinsäure-ester dargestellt wurde. Das Cyclohexandion führten wir nach der Vorschrift von Uspensky und Tjurin⁷⁾ über den Chinit in 1.4-Dibrom-cyclohexan über, d. h. nach der auch von Zelinsky und Kozeschkow angewendeten Methode.

Das erhaltene Gemisch der *cis*- und *trans*-Dibromide (165 g) wurde durch wiederholtes Ausfrieren und Filtration sorgfältig getrennt. Das flüssige Bromid wurde abermals fraktioniert und ausgefroren. Nach der endgültigen Reinigung siedete das Bromid bei 136—137.5° (25 mm). Im

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1141 [1914].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **53**, 201 [1888].

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 263 [1919].

ganzen wurden 58.0 g flüssiges *cis*-Bromid und 80.2 g festes *trans*-Bromid erhalten.

Die Umsetzung des Dibromids mit metallischem Natrium wurde in absol. Diäsoamyläther, der nach den Angaben von Zelinsky und Kozeschkow aus dem käuflichen Äther bereitet worden war, ausgeführt. In 320 ccm Diäsoamyläther wurden 23 g Natrium und 58 g *cis*-Dibromid eingetragen. Das Gemisch wurde im Verlauf von 8 Stdn. unter Rückfluß-Kühlung und Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit auf 175° erhitzt. Die während der Reaktion in geringer Menge entstandenen gasförmigen Produkte wurden gesammelt und nach Beendigung der Reaktion die flüssigen Produkte unter Verwendung eines Dephlegmators abdestilliert: Ausbeute 12.5 g. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe wurden nach dem Trocknen über Natrium fraktioniert: Sdp. 37–58°... 0.18 g; 58–77°... 3.3 g; 77–82°... 3.7 g; 82–95°... 1.28 g.

Die Fraktion 77–82° wurde näher untersucht: $d_4^{23} = 0.8108$; $n_D^{23} = 1.4450$; $M_p = 26.94$; ber. für C_6H_{10} 25.51, woraus sich das Inkrement der Molekularrefraktion zu 1.43 ergibt. Bestimmung des Parachors⁸⁾: Capillare I $P^{23} = 230.35$; Capillare II $P^{23} = 230.36$; ber. für C_6H_{10} ⁹⁾ 246.2; Inkrement —15.84.

Nach Sippel beträgt das Inkrement für den 6-Ring —17.1, für den bicyclischen Kohlenwasserstoff (zwei Vierringe) —11.6 × 2 = —23.2.

0.1004 g Sbst.: 0.3221 g CO₂, 0.1053 g H₂O. — 0.1636 g Sbst.: 0.5256 g CO₂, 0.1736 g H₂O.

C_6H_{10} . Ber. C 87.72, H 12.28.

Gef. „ 87.50, 87.62, „ 11.74, 11.87.

Jodzahl nach Wijs: I. 0.5-n. Wijssche Lösung in 5-fachem Überschuß; 20 Min. Wartezeit. Jodzahl = 254.04. — Ia. Gleiche Bedingungen, jedoch Wartezeit 67 Stdn. Jodzahl = 300.44. — II. 0.2-n. Wijssche Lösung, 75 % Überschuß; Wartezeit 40 Min. Jodzahl = 206.1. — IIa. Gleiche Bedingungen, jedoch Wartezeit 5 Tage. Jodzahl = 251.8. — Die theoretische Jodzahl für Cyclohexen beträgt 309.28, für Cyclohexadien 634.15.

Für die Oxydation wurden 0.4516 g des Kohlenwasserstoffes mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und 8 g Soda in 150 ccm Wasser geschüttelt. Nachdem die Mischung 30 Min. bei Zimmer-Temperatur gestanden hatte, wurde sie 45 Min. unter Rückfluß auf 40° und 15 Min. auf 45° erwärmt. Nach dem Abkühlen und 14-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur zeigte der Kolben-Inhalt noch starken, an gesättigten Kohlenwasserstoff erinnernden Geruch.

Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumsulfit entfärbt und mit Äther extrahiert. Die ausgezogenen Säuren wurden in wäßriger Lösung mit Bariumhydroxyd neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und der Gehalt an Barium bestimmt.

$C_4H_8O_4Ba$. Ber. Ba 54.22. Gef. Ba 53.41.

Das von Bariumsalzen befreite Filtrat wurde mit Silbernitrat versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Letzterer wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Silber-Bestimmung ergab:

$C_6H_8O_4Ag_2$. Ber. Ag 59.95. Gef. Ag 60.19.

⁸⁾ Die Oberflächen-Spannung wurde nach Reh binder, Ztschr. physikal. Chem. 147, 188 [1930], bestimmt.

⁹⁾ Sippel, B. 63, 2185 [1930].

Für die irreversible Katalyse nach Zelinsky wurden etwa 0.5 g des Kohlenwasserstoffes im CO_2 -Strome bei $140-150^\circ$ über Palladium-Asbest geleitet. Die Dämpfe des Katalysates wurden unmittelbar in ein Reagensglas mit einer auf 40° erwärmten Nitriersäure geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reagensglas-Inhalt mit Wasser verdünnt und das Nitrierungsprodukt, das starken Geruch nach Nitro-benzol aufwies, mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wurde mit Zink und Salzsäure reduziert. Das Reduktionsprodukt gab die für Anilin charakteristischen Reaktionen mit Chlorkalk und Kaliumbichromat. Die Isonitril-Probe verlief ebenfalls positiv.

Wir möchten die Gelegenheit wahrnehmen, Hrn. Prof. A. E. Uspensky, der unsere Aufmerksamkeit auf dieses interessante Thema lenkte, auch an dieser Stelle zu danken.

15. Fritz Mayer und Rudolf Schiffner: Umlagerung von α -Naphthalin-Derivaten in β -Naphthalin-Derivate unter dem Einfluß von Katalysatoren.

(Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

In einer vor mehr als Jahresfrist erschienenen Arbeit¹⁾ haben wir in Anlehnung an eine Arbeit von R. Weiss und K. Woidich²⁾ an mehreren Beispielen gezeigt, daß sich durch Einwirkung von Aryl-magnesium-halogeniden auf hydro-aromatische Ketone, z. B. Cyclohexanon, ungesättigte Verbindungen erhalten lassen, welche bei folgender Dehydrierung mit Schwefel in Diarylverbindungen übergehen. Wir haben uns in der Folgezeit bemüht, die Dehydrierung durch Katalysatoren zu bewirken, um die Bildung schwefel-haltiger Nebenprodukte zu vermeiden, die Reinigung der Kohlenwasserstoffe so zu erleichtern und damit die Ausbeute zu verbessern. Heute sehen wir uns veranlaßt, die Ergebnisse dieser Arbeit, die wir nicht mehr zusammen fortsetzen können, zu veröffentlichen.

Zum Zwecke der Dehydrierung wurde ein reines Präparat (5 g) 1-Phenyl-dialin- $\Delta^{1,2}$, welches durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumchlorid auf α -Tetralon mit nachfolgender Wasser-Abspaltung gewonnen wurde, über Silicagel im Luftstrom mit einer Geschwindigkeit 1 Tropfen in 5 Sek. durch ein 67 cm langes Porzellanrohr mit Innendurchmesser 16 mm bei 350° (elektrische Erwärmung) geleitet, in der Hoffnung, so α -Phenyl-naphthalin in besserer Ausbeute und Reinheit zu erhalten. Am Ende des Rohres sammelte sich zunächst ein gelbes Öl (2 g), das aber alsbald erstarrte. Das aus Alkohol umkrystallisierte Präparat schmolz bei 104° und erwies sich als identisch mit β -Phenyl-naphthalin (Schmp. 102.5°); Identifikation durch Misch-Schmp.).

26.7 mg Sbst.: 91.9 mg CO_2 , 14.2 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ (204.1). Ber. C 94.08, H 5.93. Gef. C 93.90, H 5.95.

¹⁾ B. **65**, 1337 [1932].

²⁾ Monatsh. Chem. **46**, 453 [1925].