

$\Delta^{9,10}$ -Oktalin aus Cyclopenten

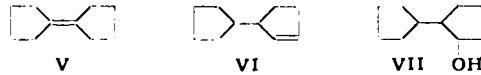
Von Prof. Dr. RUDOLF CRIEGEE und ALEX RIEBEL  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Als wir versuchten, nach der Vorschrift von R. Truffault und J. Dumontet<sup>1)</sup> Cyclopenten (I) mit Diphosphorpanoxyd zu 1-Cyclopentyl-cyclopenten (II) zu dimerisieren, erhielten wir zu unserer Überraschung als Hauptreaktionsprodukt  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin (III). Es gab das von W. Hückel<sup>2)</sup> beschriebene charakteristische blaue Nitrosochlorid vom Fp 92–93 °C und lieferte bei der Ozonierung Cyclodecandion-1,6 (IV), Fp 100 °C.

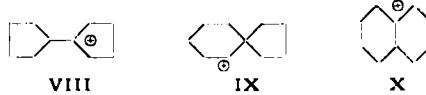


Nach der Ausbeute an Nitrosochlorid und Diketon im Vergleich mit der aus reinem  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin erhaltenen muß das Reaktionsprodukt mindestens 60 % des Kohlenwasserstoffs enthalten. Die Reindarstellung ist nach W. Hückel<sup>2)</sup> über das Nitrosochlorid leicht möglich. Die Begleitstoffe sind Isomere, deren Natur noch nicht untersucht wurde.

Wahrscheinlich verläuft der Weg von I nach III über II. Zwar ist reines Cyclopentyl-cyclopenten (II) noch nicht bekannt, und auch unsere eigenen Versuche zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs führten noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Jedoch lagern sich zwei andere Olefine mit dem gleichen C-Gerüst, nämlich Biscyclopentyliden (V)<sup>3)</sup> und 2-Cyclopentylcyclopenten (VI)<sup>4)</sup> bei der Behandlung mit  $P_2O_5$  in  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin um.



Der Übergang vom Dicyclopentyl-System in das des Dekalins ist nicht neu, denn cis- und trans-Cyclopentyl-cyclopentanol (VII) geben nach W. Hückel<sup>2)</sup> und N. J. Schuikin<sup>5)</sup> bei der Wasserabspaltung wechselnde Mengen  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin. Die allen diesen Umlagerungen gemeinsamen Reaktionsstufen dürften die Kationen VIII, IX und X sein.



Wir sehen uns zu dieser vorläufigen Mitteilung durch eine Vortragsankündigung von W. K. Conn und A. Schneider „Formation of Hydronaphthalenes from Cyclopentyl Rings in Acid catalyzed Reactions“ (Chem. Engng. News 31, 267 [1953]) veranlaßt.

Beschreibung der Versuche

$\Delta^{9,10}$ -Oktalin (III) aus Cyclopenten (V): 178 g Cyclopenten wurden in einem 500 cm<sup>3</sup>-Rundkolben zum gelinden Sieden erhitzt, so daß die Dämpfe eine Glashülse, die mit Phosphorpanoxyd und Glaswolle locker gefüllt war, durchströmten. Das Kondensat gelangte durch einen Kugelkühler wieder in den Rundkolben zurück. Ein Siphon verhinderte zwar die Destillation in umgekehrtem Sinne nicht vollständig, wirkte jedoch bei der Verstopfung der Hülse als Ventil. Oben wurde die Apparatur durch ein Chlorcalcium-Rohr mit Kapillare verschlossen. Es ist darauf zu achten, daß kein Phosphorpanoxyd in den Rundkolben gelangt, da sonst die Ausbeute an  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin zugunsten der Polymeren sinkt. Nach 10 Tagen war die Reaktion beendet und das Produkt wurde einer Vakuumdestillation unterworfen, bei der die folgende Fraktion isoliert wurde:

Kp<sub>10</sub> = 70°–71° –  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin in 60proz. Reinheit  
n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4950      Ausbeute = 81 g = 45 %

Der Rest bestand aus Polymeren.

Nitrosochlorid: 1 g rohes Oktalin und 1,5 g Isoamylnitrit wurden auf –30 °C abgekühlt und mit 0,75 g konz. Salzsäure versetzt. Es kristallisierte ein blaues Nitrosochlorid aus, das abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert wurde. Fp = 92,5 °C.

<sup>1)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci 231, 1068 [1950].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 474, 121 [1929].

<sup>3)</sup> R. Criegee, E. Vogel u. H. Höger, Chem. Ber. 85, 144 [1952].

<sup>4)</sup> G. Goheen, J. Amer. chem. Soc. 63, 44 [1941].

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 477, 137 [1930].

<sup>6)</sup> Chem. Zbl. 1935, II, 3650.

Dibromid: Rohes Oktalin wurde tropfenweise so lange mit einer Lösung von Brom in Chloroform bei 0° versetzt, bis die gelbe Färbung bestehen blieb. Nach Verdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand mehrmals aus Aceton umkristallisiert und ergab weiße, lichtempfindliche Kristalle. Fp = 158–159 °C (Zers.).

Ozonisierung des Dimerisationsproduktes aus Cyclopenten: 3 g rohes Oktalin wurden in einer Mischung von 4 cm<sup>3</sup> Eisessig und 4 cm<sup>3</sup> Wasser bei 0° bis zum Verschwinden der Ölenschicht ozonisiert. Es schieden sich Kristalle aus, deren Menge 1,2 g betrug. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther ergab sich ein Fp von 100–101 °C. Durch Mischschmelzpunkt mit dem Ozonisierungsprodukt aus reinem  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin ließen sich die Kristalle als Cyclodecandion-1,6 (VI) erkennen.

$\Delta^{9,10}$ -Oktalin aus Bis-cyclopentyliden (V): 2,5 g Bis-cyclopentyliden wurden mit 1 g Diphosphorpanoxyd 3 h unter Röhren auf 140 °C erwärmt. Nach Ausäthern des erkalteten Reaktionsproduktes wurde die ätherische Lösung zuerst mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels destilliert. Das  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin wurde durch sein blaues Nitrosochlorid (Fp 92–93 °C) identifiziert.

Kp = 190°                    Ausbeute = 1,2 g = 50 %  
n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4980                    Reinheit 80 %

$\Delta^{9,10}$ -Oktalin aus 2-Cyclopentyl-cyclopenten (VI): 5 g 2-Cyclopentyl-cyclopenten wurden mit 2 g Diphosphorpanoxyd 3 h unter Röhren auf 140 °C gehalten. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und nach Trocknen und Entfernung des Äthers destilliert. Der entstandene Kohlenwasserstoff lieferte ein blaues Nitrosochlorid vom Fp. 92–93°. Es war also  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin entstanden.

Kp = 190°                    Ausbeute = 2 g = 40 %

Eingeg. am 10. Februar 1953      [Z 54]

Reinigung von Gärungskohlensäure

Von Dr. RICHARD WEBER, Wiesbaden

Aus dem Prüfstand der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G.  
in Wiesbaden-Dotzheim

Kohlendioxyd wird im Auslande (z. B. Griechenland, Türkei, Südamerika, Südrhodesien, Indien, USA) vielfach in Gärungskohlensäure-Anlagen technisch gewonnen<sup>1)</sup>. Vergoren werden Johannibrot, Zuckerrohrmelasse (Cuba-Melasse), Rosinen, Feigen und dergl., wobei das CO<sub>2</sub>-Gas beim Vergären oft einen für das jeweilige Ausgangsprodukt charakteristischen Geruch annimmt, der häufig von einem muffigen bzw. Fäulnis-Geruch verdeckt wird. Da das CO<sub>2</sub> in der Lebensmittelindustrie verwendet werden soll (in Stahlflaschen abgefüllt bzw. als Trockeneis), muß es vollständig von Geruchs- und Geschmacksstoffen befreit werden<sup>2)</sup>. Besonders schwierig ist es, den muffigen bzw. faulen Geruch (organische S-Verbindungen) zu beseitigen.

Zur Reinigung des CO<sub>2</sub>-Gases werden seit langem im wesentlichen folgende Waschlöslichkeiten nacheinander angewendet: Wasser, konz. Schwefelsäure, wäßrige KMnO<sub>4</sub>- oder wäßrige K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung, konz. Schwefelsäure, Paraffin- oder Kompressionsöl und Holzkohle<sup>3)</sup>. Die Reinigung läuft darauf hinaus, die Geruchsstoffe, wie höhere Alkohole, organische S-Verbindungen (z. B. Mercaptane, Thioäther und Disulfide), organische Ester, Äther, Aldehyde und auch H<sub>2</sub>S durch Oxydation sowie durch Entziehen von Wasser zu zersetzen und die Zersetzungprodukte (soweit es sich nicht um CO<sub>2</sub> handelt) durch Ab- oder Adsorption abzufangen. Nachteilig sind 1) die Vielzahl der Reinigungsgefäße, daher 2) schwierige Bedienung und 3) ein zu hoher Chemikalienverbrauch. Auch wird der muffige Geruch nicht immer vollständig entfernt.

Zur Milderung dieser Nachteile wurde nach wirksameren Waschlöslichkeiten gesucht. Dabei ergab sich folgendes:

Von den seither angewandten Reinigungsmitteln ist konz. Schwefelsäure am wirksamsten. Durch Hinzufügen geringer Mengen wäßriger, ca. 40 Vol.-%iger Formaldehyd-Lösung wird

<sup>1)</sup> Carbon Dioxide; Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1936, S. 183–188.

<sup>2)</sup> J. Kuprianoff: Die feste Kohlensäure (Trockeneis), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1939, S. 14.

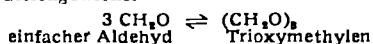
<sup>3)</sup> Vgl. DRP 279 063 der Nathan Institut A.G., Zürich; US-Patent 1,519,932 von G. T. Reich. — Die außer diesen nur zum Trocknen des CO<sub>2</sub>-Gases eingeschalteten Chemikalien sind hier nicht aufgeführt.

ihre Wirksamkeit erhöht. Formaldehyd-Schwefelsäure nimmt insbes. die muffig und faul riechenden bzw. schmeckenden Stoffe besser auf und besitzt eine anhaltendere Wirkung.

In praxi wird eine Mischung aus 100 Vol.-Teilen  $H_2SO_4$  konz. (Dichte: 1,84) und 3,3 Vol.-Teilen wäßriger Formalin-Lösung (40 Vol.-%) verwendet. Beim Übergang zu dieser Mischung waren in einer Aulage, in der stark verunreinigtes Rohgas vorlag, die Waschflüssigkeiten erst nach Reinigung von 625 kg  $CO_2$ -Gas verbraucht (gegenüber 275 kg früher).

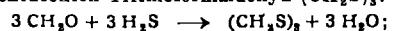
Die Wirksamkeit von Formaldehyd-Schwefelsäure beruht darauf, daß Formaldehyd mit den Geruchsstoffen bzw. deren Zersetzungprodukten – infolge der Wirkung der konzentrierten Säure – unter Wasseraustritt reagiert. Als Produkte dieser Konensation dürften mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzte Stoffe (Harze) entstehen, die teils gelb bis goldgelb aus-

sehen. Der bei der Reaktion verbrauchte einfache Aldehyd wird zufolge des Gleichgewichts



– das in der Formaldehyd-Schwefelsäure vorliegt – stets nachgeliefert. Dies Gleichgewicht ist bei mittlerer Temperatur sehr stark zugunsten der rechten Seite verschoben.

Nach den Untersuchungen von *Baumann*<sup>4)</sup> führt die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Formaldehyd-Schwefelsäure (der angegebenen Zusammensetzung), wahrscheinlich zu dem von *A. W. Hofmann*<sup>5)</sup> entdeckten Trithioformaldehyd ( $CH_3S_3$ ):



Eingeg. am 14. Februar 1953 [Z 56]

<sup>4)</sup> *Baumann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 67 [1899].

<sup>5)</sup> *A. W. Hofmann*, Liebigs Ann. Chem. 145, 360 [1868].

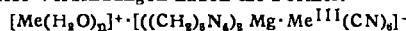
## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 11. Dezember 1952

*U. HOFMANN* und *ARMIN WEISS*, Darmstadt: *Reaktionen im Innern von Schichtkristallen*.

Die zuerst an Batavit<sup>1)</sup> und an Uranglimmern<sup>2)</sup> beschriebenen Reaktionen im Innern von Schichtgittern ließen sich auch an Montmorillonit und an den Hexamethylentetramino-Magnesium-Hexacyano-Verbindungen des Eisens, Chroms und Cobalts ausführen. Diese Verbindungen haben die Formel:



wobei  $Me^{III}$  Fe, Cr oder Co bedeutet und Me die austauschfähigen Kationen wiedergibt.

Es ließ sich durch die Röntgenuntersuchung, durch Beobachtung der Farbänderung wie des Reaktionsverlaufes an Einkristallen und durch quantitative Ermittlung des Umsatzes nachweisen, daß die folgenden Reaktionen bei allen diesen innerkristallin quellsfähigen Verbindungen und Mineralien in den Flüssigkeitsschichten im Innern der Kristalle vor sich gehen (Dicke der Flüssigkeitsschichten nur 3 bis 5 Å):

Fällung austauschfähiger Kationen (Mg durch Oxychinolin oder Chinalizarin, Ni durch Dimethylglyoxim,  $NH_3$  durch Formaldehyd).

Oxydation von Diphenylamin, m- oder p-Phenyldiamin zu Farbstoffen.

Kupplung von Diphenylamin-diazoniumsalz mit  $\alpha$ -Naphthylamin.

Austausch von H-Ionen durch p-Dimethylamino-azobenzol („Dimethylgelb“) unter Rotfärbung (Indikator für  $pH < 3,5$ ) sowie durch Eiweiß (Albumin oder Pepsin) unter Spreitung der Eiweißmoleküle.

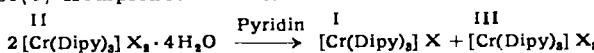
Bei allen diesen Reaktionen wird der entstehende Komplex, der Farbstoff oder die Eiweißmolekel in den flachen Raum der Flüssigkeitsschichten eingelagert. *H.* [VB 440]

### Chemisches Kolloquium der Universität Halle/Saale

am 7. November 1952

*F. HEIN*, Jena: *Beiträge zur Valenzchemie des Chroms*.

Bereits vor 25 Jahren wies Vortr. auf die Möglichkeit der Existenz von einwertigem Chrom hin<sup>3)</sup>. Vor kurzem gelang es nun, eine Cr(I)-Verbindung darzustellen. Beim Lösen des schwarzen Tri- $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl-chrom(II)-jodids,  $[Cr(Dipy)_3]J_2 \cdot 4H_2O$ , in Pyridin oder wäßrigem Alkali tritt ein Farbumschlag von tiefweinrot nach tiefblau ein. Es konnte gezeigt werden (s. u.), daß diese Erscheinung eine Disproportionierungsreaktion unter Bildung eines Cr(I)-Komplexes darstellt:



Behandelt man nämlich eine wäßrige Lösung von Tri- $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl-chrom(II)-perchlorat mit Magnesiumpulver oder Zinkstaub unter Luftabschluß, so findet ein Farbumschlag nach tiefblau statt und allmählich scheidet sich aus der Lösung ein schwarzblaues Pulver ab, das als Tri- $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl-chrom(I)-perchlorat,  $[Cr(Dipy)_3]ClO_4$ , gekennzeichnet werden konnte. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Methanol oder Pyridin dagegen gut löslich. Auch durch magnetische Messungen konnte die Bildung des Cr(I)-Durchdringungskomplexes nachgewiesen werden. *W.-f.* [VB 439]

<sup>1)</sup> *Armin Weiss u. U. Hofmann*, Z. Naturforsch. 6b, 405 [1951].

<sup>2)</sup> Dieselben, ebenda 7b, 362 [1952].

<sup>3)</sup> *F. Hein, J. Reschke u. F. Pintus*, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 749/53 [1927].

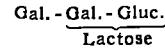
### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 7. November 1952

*K. WALLENFELS*, Tutzing: *Enzymatische Synthese neuer Oligosaccharide mittels Hydrolasen*.

Oligosaccharide besitzen Bedeutung als „primer“ bei der Synthese von Polysacchariden (Stärke, Dextran, Laevan).

Durch disaccharidspaltende Hydrolasen werden zahlreiche höhere Saccharide synthetisiert. Es wird die Isolierung der Syntheseprodukte beschrieben, welche bei der Lactose-Spaltung mit Galactosidase aus Schimmelpilzen, Darmsaft von *Helix pomatia* und *E. coli* gebildet werden. Hauptsyntheseprodukt beim Schimmelpilzenzym ist Lactotriose, welche als kristallisiertes Henderkaacetat,  $F_p 120^\circ$ , erhalten wurde. Die Konstitution der Lactotriose ist:



was aus der partiellen Hydrolyse hervorgeht, bei welcher neben den Monosacchariden Galactosido-Galactose und Lactose entstehen. Das Hauptsyntheseprodukt beim Helix-Enzym und Colienzym ist Lactobiose, ein reduzierendes, mit Lactose isomeres Disaccharid. Auch dieses wurde in papierchromatographisch reiner Form erhalten. Das dritte Syntheseprodukt, das rein erhalten wurde, ist Galactobiose. Auch dieses wird von allen drei Enzymen, wenn auch in untergeordneter Menge, gebildet.

Die Kinetik der drei Lactasen wurde gemessen. Sie übertragen sämtlich den Galactose-Rest. Während sie in ihrer Fähigkeit, Lactose zu spalten, übereinstimmen, unterscheiden sie sich in Bezug auf die Acceptoraffinität bei der Bildung der Syntheseprodukte und auf die Substratspezifität in Bezug auf den Abbau der Syntheseprodukte. Die Enzym-Galactose-Verbindung besitzt bei Schimmelpilzen und *Helix pomatia* die höchste Affinität zu Lactose (primäre Lactotriose-Bildung). Das Coli-Enzym synthetisiert primär Lactobiose, hat also die höchste Affinität für den Acceptor Glucose. Das Helix-Enzym vermag Lactobiose nicht abzubauen, so daß sich dieses allmählich im Hydrolysat anreichert. Bei Hemmversuchen mit Monosacchariden zeigt sich, daß das Pilz- und Schneckenenzym durch Glucose und Galactose stark gehemmt werden, während das Coli-Enzym durch Glucose stark, durch Galactose nicht gehemmt wird. In allen Fällen wird in Gegenwart von größeren Mengen Monosaccharid fast ausschließlich das entsprechende durch Galactose-Übertragung auf dieses entstehende Disaccharid gebildet. Auch „fremde“ Zucker wie Fructose oder N-Acetylglucosamin können als Aczeptoren für den Galactose-Rest dienen, wobei Galactosylfructose bzw. Galactosyl-N-Acetylglucosamin gebildet werden.

Die Maltose-Spaltung mit Maltase aus Schimmelpilzen liefert primär Maltotriose (Trisaccharid mit zwei 1,4-Bindungen), später Isomaltose (Disacch. mit 1,6-Bindung) und Panose (Trisacch. mit je einer 1,4- und 1,6-Bindung). Darmschleimhautmaltase liefert dagegen keine Isomaltose und Panose, sondern ein mit Maltotriose gleichlaufendes Trisaccharid und ein Tetrasaccharid (wahrscheinlich Maltotetraose).

Saccharase aus Schimmelpilzen überträgt ebenso wie das Hefezym den Fructose-Rest. Sie synthetisiert aus Raffinose ein Tetrasaccharid. Dies steht im Gegensatz zur Saccharase der Honigbiene, welche den Glucose-Rest überträgt und 4-Glucosylsaccharose (Fructosyl-maltose) synthetisiert.

Die  $\beta$ -Glucosidase aus dem Darmsaft von *Helix pomatia* spaltet Cellulose unter intensiver Synthese von Di-, Tri- und höheren Sacchariden. Das Hauptsyntheseprodukt ist ein Disaccharid, welches durch das Enzym nur schlecht abbaubar ist und sich im Hydrolysat anreichert (Gentioibiose?).

Es wurde die Bedeutung dieser Synthesen für den Aufbau der natürlichen Kohlenhydrate diskutiert. *W.* [VB 433]