

worfen und das übergehende Ammoniak in n_{10} -Schwefelsäure aufgefangen. Es wurden davon 15.3 ccm verbraucht, was fast genau einem Viertel des vorhandenen Stickstoffs entspricht (15.54 ccm).

Nachdem so nachgewiesen war, daß die Hälfte des Kohlenstoffs und ein Viertel des Stickstoffs abgespalten werden, war es zu vermuten, daß Guanidin gebildet wird. Zum Nachweis dieses Körpers wurde eine Quantität Dicyandiamid mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Nach beendigter Reaktion wurde die stark saure Flüssigkeit mit Eiswasser verdünnt und mit gelöschem Kalk gesättigt. Nach dem Filtrieren wurde der Überschuß an Kalk aus der Lösung mittels Koblensäure entfernt, und nach Eindampfen der filtrierten Lösung mit einer heiß gesättigten Pikrinsäurelösung gefällt. Das ausgeschiedene Pikrat wurde aus Alkohol umkristallisiert und bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 333° ¹⁾.

0.2837 g Sbst.: 75.2 ccm N (20.5°, 734 mm).

$C_7H_8N_6O_7$. Ber. N 29.17. Gef. N 29.2.

Das Salz war somit Guanidin-pikrat.

Chem. Laboratorium der Alby Carbidfabrik (Schweden), im Dez. 1912.

27. N. Zelinsky: Über das Spirocyclan, seine Synthese und sein Verhalten bei der Reduktionskatalyse.

(Eingegangen am 4. Dezember 1912.)

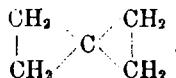
Bei sorgfältiger Untersuchung des Kohlenwasserstoffes, welcher bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das Tetrabromid des Penta-erythrins entsteht, kam G. Gustavson²⁾ zu dem Schluß, daß dieser seiner Konstitution nach als Vinyl-trimethylen anzusprechen sei. Demnach wäre das Vinyltrimethylen nicht als direktes Reaktionsprodukt von Zinkstaub auf das genannte Tetrabromid anzusehen, sondern es entsteht nach voraufgegangener verhältnismäßig durchgreifender Isomerisation des Bromids unter dem Einflusse von Zinkbromid. Es schien auch nicht ausgeschlossen, daß dem Kohlenwasserstoff Gustavsons die Konstitution des Methylen-cyclobutans zukommt, letzteres könnte gleichfalls als Resultat einer noch durchgreifenderen Isomerisation des Tetrabromides entstehen.

¹⁾ Kutscher und Schenk, B. 38, 458 [1905] geben 313° an.

²⁾ J. pr. 54, 97 [1896]; 56, 93 [1897].

In der Literatur ist die Frage über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes noch nicht zum endgültigen Abschluß gekommen; ich erachte es daher für angebracht, im Vorliegenden einige Daten und Beobachtungen anzuführen, welche die Lösung der Frage über die Konstitution des »Vinyl-trimethylen« fördern.

Als normales Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Zinkstaub auf das Tetrabromid des Pentaerythrins wäre die Entstehung eines bicyclischen Kohlenwasserstoffes mit zwei gekoppelten Ringen zu erwarten, mit anderen Worten, es sollte das einfachste Spirocyclan entstehen:



Alle die Prozesse, welche Gustavson beobachtet hat und welche ihn veranlaßten, den erhaltenen Kohlenwasserstoff als Vinyl-trimethylen anzusehen, können auch stattfinden, wenn man ihm die Konstitution des Spirocyclans zuschreibt.

Mir schien es, daß man der Frage, ob der Kohlenwasserstoff Gustavsons als Vinyl-trimethylen oder, wie ich annehme, eher als Spirocyclan anzusehen sei, näher treten könnte, indem man die Reduktionsprodukte dieses Kohlenwasserstoffes studiert, die unter dem Einfluß der Katalyse bei niederen Temperaturen sich bilden. In der Erwägung, daß der Trimethylenring bei der katalytischen Reduktion relativ leicht gesprengt wird, wie das bereits von mir¹⁾ und Willstätter²⁾ nachgewiesen wurde, glaubte ich, daß das Vinyl-trimethylen und entsprechend das Spirocyclan bei vollständiger Reduktion leicht zu *i*-Pantan umgesetzt werden müßten, was jedoch nicht bei dem Methylen-cyclobutan erwartet werden konnte, da der Tetramethylenring bei katalytischen Reduktionen nicht angegriffen wird.

Gleich der erste Versuch der katalytischen Reduktion des Vinyl-trimethylen führte mich zu der Erkenntnis, daß dieser Kohlenwasserstoff nicht als Methylen-cyclobutan, aber auch nicht als Vinyl-trimethylen angesehen werden kann.

Reduktion des »Vinyl-trimethylen« mit Wasserstoff und Nickel.

Nickelierter Asbest³⁾ wurde im Wasserstoffstrom bis 350° erhitzt und darauf bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Nun wurde das

¹⁾ *ZK.* 36, 770 [1904]; *B.* 40, 4743, 4747 [1907]. ²⁾ *B.* 40, 1456 [1907].

³⁾ Gewöhnlich bediente ich mich bei Reduktionen reichlich mit Nickel durchsetzten Asbestes, welchen ich folgendermaßen bereitete: Weicher, reiner Asbest wird in eine konzentrierte Lösung von Nickel in überschüssiger Sal-

mit dem Katalysator beschickte Rohr von neuem mäßig erhitzt, nicht über 100°, und das frisch bereitete »Vinyl-trimethylen« (8 g) mit überschüssigem Wasserstoff hindurchgeschickt. Das Ableitungsrohr war mit einer Kühlslange verbunden, welche durch Eis-Salz-Mischung gekühlt wurde; es führte zur Vorlage, welche ihrerseits in eine Mischung von fester Kohlensäure und Äther tauchte. Zu meiner nicht geringen Überraschung konnte ich in der Vorlage, trotz der starken Kühlung, kein Kondensationsprodukt entdecken, während sich gleichzeitig keine merkliche Wasserstoff-Absorption beobachten ließ. Der allgemeine Eindruck war der, daß nicht weniger Gase austraten, als Wasserstoff in den Apparat eingeführt wurde. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden zusammen mit mechanisch beigemengter Luft im Gasometer aufgefangen. Eine vorläufige Untersuchung zeigte, daß nach Absorption des Sauerstoffes und des Wasserstoffes eine bedeutende Menge gesättigter Kohlenwasserstoffe zurückbleibt.

Die quantitative Analyse des Gases ergab folgendes Resultat: 24.9 ccm enthielten¹⁾ nach Absorption des Sauerstoffes:

5 ccm . . . N ₂	5 ccm . . . N ₂
7.7 " . . . H ₂	7.7 " . . . H ₂
4.2 " . . . CH ₄	8.5 " . . . C ₂ H ₆
8.2 " . . . C ₃ H ₈	3.7 " . . . C ₃ H ₈
oder in Prozenten	
20 % . . . N ₂	20 % . . . N ₂
31 " . . . H ₂	31 " . . . H ₂
16.4 " . . . CH ₄	34 " . . . C ₂ H ₆
32.6 " . . . C ₃ H ₈	14.8 " . . . C ₃ H ₈

Es waren etwa 10 ccm Vinyl-trimethylen über Nickel im Wasserstoffstrom geleitet worden, außer gasförmigen Kohlenwasserstoffen war aber nichts erhalten worden. Folglich war das gesamte in Arbeit genommene Vinyl-trimethylen durch die Einwirkung des Katalysators zerstört worden. Eine derartige Unbeständigkeit eines Kohlenwasserstoffes, dazu bei niedriger Temperatur, war für mich ganz unerwartet, und der Schluß, welcher daraus zu ziehen ist, drängt sich nun von selber auf. Erstens konnte weder das Vinyl-trimethylen, noch das Methylen-

petersäure getaucht und nach Entfernung des Überschusses der letzteren geglüht. Nachdem die Stickoxyde abgetrieben sind, wird die Masse im Glasrohr bei 350° im Wasserstoffstrom bis zur vollständigen Reduktion des Nickels erhitzt.

¹⁾ Hrn. Dr. Alexander Moser, meinem Freunde und früheren Mitarbeiter, spreche ich für die Mithilfe bei Ausführung dieser Analyse meinen herzlichen Dank aus.

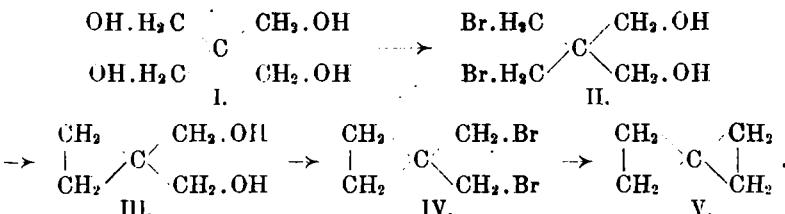
cyclobutan unter den gegebenen Umständen zu einem solchen Resultat führen. Die Konstitution des »Vinyl-trimethylens« muß also eine andere sein. Zweitens deutet der so leichte Zerfall des Moleküls auf seine relative Instabilität resp. große Spannung, welche Eigenschaften eher dem Spirocyclan zukommen.

Dieses sind die Versuchsgrundlagen und Erwägungen, welche meiner Meinung nach als Beweis dafür dienen können, daß das sogenannte Vinyl-trimethylen als Spirocyclan anzusprechen sei. Zu der gleichen Anschauung über die Konstitution des Vinyl-trimethylen ist auch Fecht¹⁾, freilich auf Grund anderer Daten gelangt.

Die Synthese des Spirocyclans.

(Zusammen mit W. Krawetz.)

Zur endgültigen Entscheidung der Frage über die Konstitution dieses interessanten Kohlenwasserstoffes mußte der Versuch unternommen werden, die Synthese des Spirocyclans durch sukzessive Schließung zweier Trimethylenringe durchzuführen, und zwar unter solchen Umständen, daß Isomerisationserscheinungen dabei womöglich vermieden würden. Wir glaubten, durch die nachstehenden Reaktionen zum Ziele gelangen zu können:-



Das Dibromhydrin des Pentaerythrins.

Dieses Dibromid ist gut erhältlich durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Pentaerythrit. Am günstigsten in Bezug auf die Ausbeute des Dibromids verlief die Reaktion, als je 10 g Pentaerythrit mit 60 g Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 125° erhitzt wurden.

Nach dem Erhitzen enthielten die Röhren eine flüssige, in zwei Schichten getrennte Masse; die obere Schicht war schwach gefärbt, die untere sehr dunkel. Der Inhalt der Röhren wurde in Eiswasser gegossen, wobei die dunkle Schicht zu einer krystallinischen Masse

¹⁾ B. 40, 3883 [1907].

erstarrte, während aus der Lösung ebensolche, jedoch reinere Krystalle ausfielen.

Der Krystallbrei wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, auf dem Tonteller getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Schöne, wohlausgebildete Nadeln vom Schmp. 112°. Aus 80 g Pentaerythrit waren auf diesem Wege 45 g des Dibromhydrins erhalten worden. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wurde im Vakuum (35 mm) eingedampft, worauf die zurückbleibende krystallinische Masse (25 g) sich gleichfalls als Dibromhydrin erwies. So wurden denn aus 80 g Pentaerythrit 70 g des reinen Dibromids erhalten.

0.2006 g Sbst.: 0.2862 g Ag Br.

$C_5H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 61.05. Gef. Br 60.71.

Das Dibromhydrin ist löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton; es krystallisiert besonders gut aus siedendem Benzol.

In der Absicht, mögliche Abweichungen von der direkten Reaktionsrichtung zu vermeiden, was bei der unmittelbaren Einwirkung von Zinkstaub auf das Dibromhydrin zu befürchten war, führten wir das Dibromhydrin vorläufig in das Diacetyldeervat über. Letzteres wurde erhalten durch Erhitzen des Dibromhydrins mit Essigsäure-anhydrid in geringem Überschuß. Erhitzt man die Mischung zum lebhaften Sieden, so ist die Reaktion in 15 Minuten beendet. Der Kolbeninhalt wurde nun im Vakuum destilliert, wobei das Diacetylat bei 185° (13 mm) überging. Aus 30 g Dibromhydrin und 15 g Essigsäureanhydrid wurden 35 g des Esters erhalten.

Cyclopropan-dimethylol (Formel III).

Zu 43 g des Dibromhydrin-diacetyldeervates wurden im Glaskolben das dreifache Volumen 90-prozentigen Alkohols und 25 g Zinkstaub zugesetzt. Zur Einleitung der Reaktion war kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich. Nach einstündigem Sieden wurde der Kolbeninhalt zwecks Entfernung des Alkohols mit Wasserdampf destilliert und dann mit Natriumsulfat abgesättigt. Es schied sich eine reichliche Ölschicht ab, welche abgetrennt wurde, worauf die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert wurde. Der ätherische Extrakt wurde zugleich mit der Ölschicht mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers fraktioniert. Nach zweimaliger Destillation über molekularem Silber ging alles bei 115° (15 mm) über. Das erhaltene Produkt erwies sich, wie schon zu erwarten, als der Essigsäureester des Cyclopropan-dimethylols, was auch die Analyse bestätigte.

0.1628 g Sbst.: 0.3463 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.02, H 7.59.

Gef. » 58.01, » 7.91.

Zur Gewinnung des Glykols wurde der erhaltene Ester mit Pottaschelösung gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Pottasche abgesättigt, das abgeschiedene Glykol abgehoben und die Lösung mit Äther und darauf Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel entfernt und das Glykol destilliert. Es siedet bei 126—127° (16 mm).

0.1697 g Sbst.: 0.3632 g CO₂, 0.1469 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 58.76, H 9.89.

Gef. » 58.37, » 9.69.

Spez. Gew. 20°/40 = 1.0794, 10°/40 = 1.1115; n_{20.50} = 1.4705; Mol.-Ref. = 26.44, theoretisch 26.05; Inkrement 0.39.

Oxydation des Glykols mit Permanganat.

Um den Beweis zu erbringen, daß unser Glykol einen Trimethylen-Ring enthält, unterwarfen wir das Präparat der Oxydation mit 1-prozentiger Kaliumpermanganatlösung (auf 2 g des Glykols wurden 8.2 g Permanganat genommen). Die Lösung wurde einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, darauf, da keine vollständige Entfärbung eingetreten war, auf 50—60° erhitzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei keine flüchtigen Oxydationsprodukte erhalten wurden. Nach Entfernung der Manganoxyde wurde die Lösung eingeeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. In den ätherischen Auszug war eine leicht wasserlösliche, krystallinische Säure übergegangen, die den Schmp. 139° zeigte, was auf die Identität mit der Trimethylen-(1.1)-dicarbonsäure hinweist. Auf Grund des Angeführten muß angenommen werden, daß die Reaktion des Diacetylnderivates des Dibromhydrins vom Pentaerythrit im Sinne der Formeln II und III vor sich ging.

Cyclopropan-dimethylol-dibromid (Formel IV).

20 g des Glykols wurden in vier Rohren mit 52 g Phosphortribromid erhitzt. Die Temperatur wurde 14 Stunden auf 140° gehalten. Der Inhalt wurde darauf in Eiswasser gegossen und das Bromid mit Äther extrahiert, der Auszug mit schwacher Sodalösung gewaschen und mit Chlorealcium getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers wurde das Bromid bei 13 mm Druck fraktioniert. Es wurden 3 Fraktionen aufgefangen: 72—74° (12.5 g), 75—108° (4 g) und 108—111° (7 g).

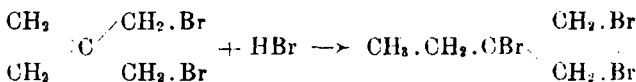
Die Brombestimmung der ersten Fraktion zeigte, daß hier das Cyclopropan-dimethylol-dibromid vorliegt.

0.1810 g Sbst. gaben 0.2955 g AgBr, entsprechend 69.48 % Br. Theoretisch sind für dieses Bromid 70.17% erforderlich. Spez. Gew. $20^\circ/4^\circ = 1.8022$, $n_{20^\circ} = 1.5340$; Mol.-Ref. = 39.32, theoretisch 38.76, Inkrement = 0.56.

Die obere Fraktion (108—111°) erwies sich als das Tribromid.

0.1899 g Sbst. gaben 0.3445 g AgBr, also 77.20 % Br. Für $C_5H_8Br_3$ berechnen sich 77.64 % Br.

Bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf Cyclopropan-dimethylol ließ sich neben dem normalen Reaktionsprodukt, dem Dibromid, auch die Bildung von Tribromid, als Resultat der Spaltung des Trimethylen-Ringes unter dem Einfluß von Bromwasserstoff erwarten — eine Erscheinung, welche sich unter den gegebenen Umständen nicht vermeiden ließ:



Daß eines der Bromatome tertiar mit dem Kohlenstoff verbunden ist, geht aus dem Verhalten dieses Tribromides nach kurzem Erhitzen mit Wasser hervor. Silbernitrat scheidet einen reichlichen Niederschlag aus.

Spirocyclan (Formel V).

12 g Cyclopropan-dimethylol-dibromid wurden mit 10 g Zinkstaub in Gegenwart von 80-proz. Alkohol versetzt. Die Reaktion setzte ohne äußeres Anwärmen bald ein und verlief recht stürmisch. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde zugleich mit dem Alkohol abgetrieben, mit Wasser ausgeschieden und über Chlorecalcium getrocknet. Nach zweimaliger Destillation über Natrium war die Halogenreaktion verschwunden und die Siedetemperatur stellte sich gut auf 39.5—40.5° (746 mm) ein.

Die übrigen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs sind folgende:

Spez. Gew. $20^\circ/4^\circ = 0.7266$, $n_{20^\circ} = 1.4120$, woraus Mol.-Ref. = 23.30, theoretisch für C_5H_8 20.91. Inkrement = 2.39.

Im ganzen verfügten wir über 3 g des synthetischen Spirocyclans, welches durch obige Reaktion nach dem Schema IV → V erhalten wurde.

Gegen Permanganat und Brom verhält es sich nicht indifferent. Überhaupt erinnert das chemische Verhalten unseres Kohlenwasserstoffes in jeder Beziehung an das Gustavsonsche »Vinyl-trimethylen«. Zum Vergleich führen wir hier noch die Eigenschaften des nach Gustavson aus dem Pentaerythrit-tetrabromid gewonnenen »Vinyltrimethylene« an, wie wir sie fanden. Abweichend von Gustavson,

der von rohem Tetrabromid ausging, hatten wir dieses aus heißem Aceton umkristallisiert. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 161—162°; Rave und Tollens geben 154—156° an. Wir fügen noch hinzu, daß das Tetrabromid des Penta-erythrins unter normalem Druck ohne Zersetzung bei 305—306° siedet. Aus 260 g umkristallisiertem Tetrabromid wurden 35 g des Kohlenwasserstoffes erhalten, welche restlos bei 40—41.5° übergingen.

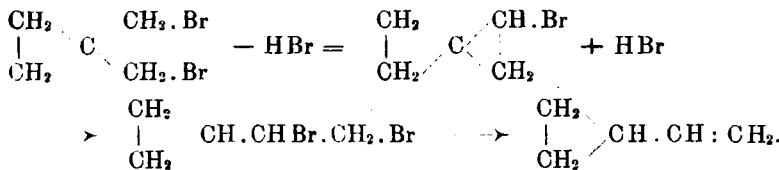
Vinyltrimethylen $d_0^{20} = 0.7229$,
 $d_4^0 = 0.7431$, $n_{20}^{20} = 1.4117$, Gustavson,

Vinyltrimethylen $d_4^{20} = 0.7254$, $n_{20}^{20} = 1.4105$, Zelinsky und Krawetz,
 Spirocyclan . . $d_4^{20} = 0.7266$, $n_{20}^{20} = 1.4120$, Zelinsky und Krawetz.

Beim Vergleich der Konstanten zeigt es sich, daß sie einander sehr nahe liegen.

Da wir nach dem vorgezeichneten Synthesengang gerade zu dem Spirocyclan gelangen müßten, so erachten wir es als bewiesen, daß diese Verbindung vorliegt. Gleichzeitig glauben wir, in Anbetracht der Übereinstimmung der Eigenschaften des Spirocyclans mit denen des Vinyl-trimethylen, ein Recht zu haben, auf die Identität der beiden zu schließen, oder doch zum mindesten zu behaupten, daß das »Vinyl-trimethylen« Gustavsons in seiner Hauptmenge aus Spirocyclan besteht.

Bei Besprechung der möglichen Isomerisationserscheinungen bei der Einwirkung von Zink auf das Pentaerythrit-tetrabromid zeichnet Gustavson in folgendem Schema den Weg zum Vinyl-trimethylen vor:



Die Reaktion dürfte jedoch schwerlich nach obigem Schema verlaufen. Das Pentaerythrit-tetrabromid stellt eine sehr stabile Verbindung dar. Mir gelang es nicht, Bromwasserstoff beim Erhitzen des Tetrabromids mit alkoholischer Kalilauge abzuspalten. Gleichfalls gelang es nicht, den gewünschten Kohlenwasserstoff aus dem Tetrabromid durch Erhitzen des letzteren mit Chinolin zu erhalten. Die Ringschließung durch Austreten von Bromwasserstoff läßt sich an dieser Verbindung nicht beobachten.

Zur Nachprüfung des Gustavsonschen Schemas stellte ich folgenden Versuch an:

0.354 g Pentaerythrit-tetrabromid wurden mit 0.8 g Zinkstaub gemischt, 6 g 50-prozentigen Alkohols zugesetzt und die Mischung schwach erwärmt. Das Röhrchen, in welchem die Reaktion vorgenommen wurde, war luftdicht mit einer Bunte-Bürette verbunden und alle gasförmigen Reaktionsprodukte wurden zugleich mit der im Rohr befindlichen Luft gesammelt. Zum Schluß wurde die wäßrig-alkoholische Lösung zum Sieden erhitzt, um die flüchtigen Reaktionsprodukte aus dem Röhrchen auszutreiben. Es wurden im ganzen 23.6 ccm Gas erhalten von dem nach Absorption des Kohlenwasserstoffes (*Vinyl-trimethylen*) durch Bromwasser 16.4 ccm zurückblieben. Dieser Rest erwies sich als reine Luft, während irgend merkliche Wasserstoffmengen nicht nachgewiesen werden konnten. Letzterer hätte aber, wenn auch in geringen Mengen, entstehen müssen, wenn während der Reaktion Bromwasserstoffabspaltung stattgefunden hätte. Wenn selbst nur 50% des sich abspaltenden Bromwasserstoffs mit dem Zink in Reaktion getreten wäre, hätten etwa 5 ccm Wasserstoff entstehen müssen.

Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß Vinyl-trimethylen nach dem angeführten Schema nicht entstehen konnte.

Ziehen wir den erhöhten Spannungszustand des Spirocyclans in Betracht, welcher sich einerseits an der hohen Molekularrefraktion zeigt, andererseits an dem leichten Zerfall beim Kontakt mit Nickel, so kann vorausgesetzt werden, daß es möglich sein wird, Bedingungen zu finden, unter welchen dieser Kohlenwasserstoff sich zu einer mechanisch stabileren Form isomerieren müßte.

Die im obigen dargelegte Synthese des einfachsten Spirocyclans kann gleichzeitig als indirekter Beweis für die Richtigkeit der von Tollens vorgeschlagenen Konstitutionsformel für Pentaerythrit gelten.

Über die selektive Reduktionskatalyse des Spirocyclans. (Zusammen mit B. Schtscherbak.)

Kürzlich¹⁾ war von dem einen von uns mitgeteilt worden, daß bei der Reduktion des Spirocyclans in Gegenwart von Platinschwarz auch der zweite Ring des Spirocyclans gesprengt wird, und daß schließlich eine Mischung von Äthyl-trimethylen und Pentan resultiert. Wir führen im Folgenden die einschlägigen Versuchsergebnisse an.

Das Platinschwarz²⁾ wurde aus Ammoniumplatinchlorid durch Reduktion mit Ameisensäure und Kalilauge erhalten. Das Spirocyclan (Vinyl-trimethylen) war schon im Jahre 1907 nach Gustavsson hergestellt und hatte, im zugeschmolzenen Glas aufbewahrt, seine Konstanten unverändert beibehalten: Sdp. 41° (korrig.), $n_{18.5}^{\circ} = 1.4129$.

¹⁾ **K** 44, 275 [1912]. Protokoll des Sitzungsberichts.

²⁾ **B.** 44, 3121 [1911].

Nach dem ersten Hindurchleiten des Spirocyclans gleichzeitig mit Wasserstoff über Platinschwarz bei 70° zeigte sich die Refraktion stark verändert ($n_{20^{\circ}} = 1.3752$), und die Reduktion war beendet¹⁾, wie aus der unveränderten Refraktion nach nochmaligem Überleiten hervorging ($n_{20^{\circ}} = 1.3750$). Der erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte nicht mehr den scharfen Geruch des Spirocyclans, nahm kein Brom auf und reagierte nicht mit Permanganat. Der Siedepunkt war $34-36^{\circ}$ (777 mm). Spez. Gew. $\frac{20}{4} = 0.6671$.

0.1247 g Sbst.: 0.3864 g CO₂, 0.1704 g H₂O.

C₅H₁₀. Ber. C 85.60, H 14.40.

C₅H₁₂. » » 83.33, » 16.66.

Gef. » 84.52, » 15.30.

Das Platin führte also die Reduktion energetischer durch, als ich erwartete, da ich den Übergang nur bis zum Äthyl-trimethylen durchzuführen beabsichtigte.

Das letztere gelang uns jedoch, als wir auf analoge Weise dargestelltes Palladiumschwarz anwendeten. Wenn die Reduktion in der Kälte ausgeführt wird, gelingt es, das Spirocyclan glatt und quantitativ in das Äthyl-trimethylen überzuführen. Mit Palladium konnte dasselbe Resultat auch bei höherer Temperatur erzielt werden. Palladium führt auch in diesem Falle nicht zur Sprengung des zweiten Ringes des Spirocyclans.

Um eine weitere Reduktion unter Aufschließung des zweiten Ringes zu bewirken, muß zu einem anderen Katalysator gegriffen werden, nämlich dem Nickel. Während Nickel das Spirocyclan schon bei 100° vollständig zerstört, wie von dem einen von uns oben nachgewiesen wurde, verhält es sich zum Äthyl-trimethylen bei dieser Temperatur indifferent; erst bei 200° bewirkt es die Reduktion bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff mit offener Kette. Der Prozeß der vollständigen Reduktion des Spirocyclans schließt demnach zwei Reaktionen ein, die je nach den Temperaturbedingungen die Anwesenheit zweier ihrer Natur nach verschiedene Katalysatoren erfordern. Ebenso wie bei den Erscheinungen der Dehydrogenisations-Katalyse²⁾ an der Reaktion »selektiv« nur der Hexamethylen-Ring teilnimmt, so verhält sich hier bei der Reduktion des Spirocyclans das letztere selektiv zu den beiden erwähnten Katalysatoren: dem Palladium und dem Nickel. Die Einwirkung des einen Katalysators läßt die Reduktion

¹⁾ Ein besonderer Versuch zeigte, daß bei starker Temperaturerhöhung — 300° — eine weitere Absorption von Wasserstoff bis zur Bildung von Pentan erreichbar ist.

²⁾ Siehe meine Abhandlung B. 45, 3678 [1912].

nur bis zu einer bestimmten Form gehen, vom anderen wird sie zum Schluß durchgeführt. In dieser Beziehung erinnert die von uns beobachtete Erscheinung der selektiven Reduktionskatalyse an das Verhalten und die Wirkungsweise einiger Mikroorganismen und Bakterien, welche in vielen Fällen selbst oder durch die von ihnen gebildeten Fermente bekanntlich selektiv auf die Materie einwirken. Die Analogie von Reaktionen, welche auf Grund bestimmter Wechselwirkungen zwischen lebender und lebloser Materie vor sich gehen, mit Vorgängen rein chemischen Charakters, wie sie bei den Versuchsbedingungen des Laboratoriums beobachtet werden, muß unbedingt ein weitgehendes Interesse erwecken, weshalb wir darauf an dieser Stelle aufmerksam machen wollen.

Aus diesem Grunde habe ich dem beschriebenen Fall der Reduktionskatalyse die Bezeichnung »selektiv« beigelegt.

Sehr leicht und schnell geht die Reduktion des Spirocyclans bis zum Äthyl-trimethylen unter folgenden Umständen vor sich.

Das innere Rohr eines gewöhnlichen Kühlers wird durch ein mit dem Katalysator (Pd) beschicktes Rohr ersetzt und durch letzteres unter guter Kühlung der Kohlenwasserstoff mit Wasserstoff gemischt hindurchgeschickt. Die Absorption des Wasserstoffs geht sehr energisch vor sich und aus der Vorlage, welche mit Eis-Kochsalz-Mischung gekübt wird, entweichen nur Spuren von nicht gebundenem Wasserstoff. Bei guter Kühlung der Vorlage treten überhaupt keine Verluste ein.

Aus 20 g Spirocyclan erhielten wir nach dem ersten Hindurchleiten, welches kaum 2 Stunden in Anspruch nahm, 20 ccm ganz reinen Äthyl-trimethylen. Es verhielt sich indifferent zu Brom und Permanganat. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn man die Reduktion bei Zimmertemperatur, ohne Kühlung des Katalysators vornimmt. Die Reaktion verläuft hauptsächlich im vorderen Teil des Katalysator-Rohres, welches sich während des ganzen Prozesses merklich erhitzt.

Das unter diesen Umständen erhaltene Äthyl-trimethylen zeigte das spz. Gew. $d_4^{20} = 0.6784$, $\eta_{D}^0 = 0.6975$, $n_{D}^{20} = 1.3780$. Mol.-Ref. = 23.79, theoretisch für C_5H_{10} 23.02. Inkrement = 0.77. Der Geruch ist etwas süßlich und angenehm. Sdp. 34.5—35° (corr.).

Diese Konstanten kommen den Angaben über den Kohlenwasserstoff von N. Demjanoff und M. Dojarenko¹⁾ sehr nahe, den sie ebenfalls für Äthyl-trimethylen halten und aus dem »Vinyl-trimethylen« erhielten durch Übergang von diesem mittels Schwefelsäure zum tertiären Alkohol und Reduktion des daraus gewonnenen Jodids.

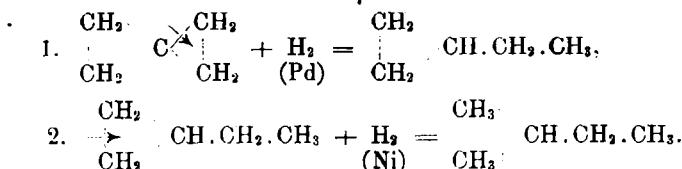
Schärfer unterscheidet sich unser Kohlenwasserstoff von dem, welchen O. Philippoff ($d_0^0 = 0.70$ und $\eta_{120} = 1.3792$) durch Hydrogenisation des Vinyl-trimethylens unter einem Druck von 38 Atmosphären nach der Methode W. Ipatiews erhielt¹⁾, unter den von Skita angegebenen Bedingungen in Gegenwart von Palladiumchlorür.

Aus unseren angeführten Versuchsergebnissen geht hervor, daß dem erhöhten Druck zwecks Erreichung einer glatten Reduktion des »Vinyl-trimethylens« zum Äthyl-trimethylen nicht die Bedeutung zuzuschreiben ist, welche wir dieser Bedingung nach Kenntnisnahme der Philippoffschen Versuche geneigt waren beizulegen, solange es uns noch nicht gelungen war, den Übergang unter viel einfacheren Versuchsbedingungen durchzuführen.

Eine andere uns interessierende Frage bestand in dem Versuch, unter den einfachen Bedingungen der katalytischen Kontaktwirkung auch eine weitergehende Reduktion des Äthyl-trimethylens zu erzielen. Wie oben erwähnt, erwies es sich als erforderlich, dazu einen anderen energischer wirkenden Katalysator — das Nickel — zur Anwendung zu bringen. Ferner mußte auch eine höhere Temperatur benutzt werden. Bei 100° bewirkt das Nickel die Reduktion des Äthyl-trimethylens noch nicht. Bei 200° verläuft die Reaktion glatt, und nach dreimaligem Hindurchleiten von Äthyl-trimethylen mit Wasserstoff wurde der gesättigte Kohlenwasserstoff mit offener Kette erhalten; er erwies sich als Isopentan mit folgenden Eigenschaften: Spez. Gew. ${}^{20}_4 = 0.6318$, ${}^0_4 = 0.6479$; $\eta_{20} = 1.3588$. Mol.-Ref. = 25.07, theoretisch 25.12. Sdp. 30—31°.

Frankland²⁾ gibt für das synthetische Isopentan das spez. Gew. 0.6473 (11.2°), Just³⁾ 0.6375 (13°).

Es ist uns somit gelungen, die beiden Ringe des Spirocyclans durch Einwirkung zweier Katalysatoren aufzuschließen, und zwar läßt sich die sukzessive Sprengung der Ringe an verschiedenen Stellen durch folgendes Schema darstellen:



In Anbetracht dessen, daß der Temperatur bei katalytischen Reaktionen ein großer Einfluß zuzuschreiben ist, so daß ein und

¹⁾ KR. 44, 469 [1912].

²⁾ A. 74, 54.

³⁾ A. 220, 152.

derselbe Katalysator je nach der Temperatur Reaktionen in direkt entgegengesetzten Richtungen verlaufen lassen kann, ohne nebenhergehende Zerfallsprozesse zu bewirken, wie das dem einen von uns¹⁾ nachzuweisen gelang, erschien es interessant, Bedingungen zu finden, unter denen das Spirocyclan-Moleköl vom Nickel²⁾ nicht zerstört wird. Tatsächlich genügte es schon, die Temperatur herabzusetzen und die Reduktion in der Kälte durchzuführen, um auch hier eine glatte Umwandlung nur bis zum Äthyl-trimethylen zu verwirklichen. Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Äthyl-trimethylens waren: Sdp. 34.5—35.5°; spez. Gew. $\frac{9}{4} = 0.6969$ und $n_{20}^{\circ} = 1.3780$.

Damit haben wir denn noch gezeigt, daß in der Kälte das Spirocyclan vom Nickel nicht zerstört, sondern nur bis zum Äthyl-trimethylen reduziert wird; ferner daß das letztere bedeutend stabiler, mechanisch fester gebaut ist als ersteres, indem es bei 100° unverändert bleibt, während erst bei 200° die weitere Reduktion stattfindet. Bei einer scharfen Temperaturänderung — von 0° auf 200° — bietet sich die Möglichkeit, auch mit Hilfe eines einzigen Katalysators, des Nickels, die vollständige Verwandlung von Spirocyclan zum *i*-Pentan durchzuführen.

28. D. Vorländer und Walter Strube: Die Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalien und alkalische Erden, eine Zeitreaktion.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1912.)

Wenn man Kohlendioxyd in nicht völlig gesättigtes Kalkwasser einleitet, so beobachtet man, daß eine Trübung oder Fällung von Calciumcarbonat zunächst nicht wahrnehmbar ist. Die erhaltene klare, alkalische Lösung trübt sich nach einiger Zeit oder bei weiterem Einleiten von Kohlendioxyd. Die Verzögerung in der Bildung von Niederschlägen der Erdalkalcarbonate kann man in verschiedener Weise deuten: man könnte lösliche basische Carbonate als Zwischenprodukte annehmen. Gewöhnlich pflegt man zu sagen, daß die Erdalkalcarbonate und ähnliche Niederschläge anfangs in feinster Verteilung als Hydrosole gelöst bleiben oder auch sich in übersättigten normalen Lösungen befinden, aus welchen dann nach einiger Zeit Hydrogele bzw. deutlich krystallinische Niederschläge hervorgehen.

¹⁾ B. 44, 3121 [1911].

²⁾ Das Nickel wurde durch Reduktion von Nickelhydroxyd mit Wasserstoff bei 250—300° erhalten.