

dann das Ganze zugeschmolzen und durch Schütteln die Berührung des Cyclohexadiens mit dem Pd-Mohr bewirkt. Sobald der Kohlenwasserstoff geschmolzen war, trat schon unterhalb der Zimmer-Temperatur stürmische Reaktion unter großer Wärme-Tönung ein. Der Kohlenwasserstoff siedete auf, und das Rohr erhitzte sich so stark, daß man es nicht mehr mit freier Hand halten konnte. Nach 5 Tagen wurde das Rohr aufgeschmolzen, wobei sich zeigte, daß kein Druck vorhanden war, was beweisend dafür ist, daß kein Wasserstoff entwickelt wurde. Die Farbenreaktion auf Cyclohexadien fiel negativ aus. Da das Produkt mit Permanganat reagierte, wurde es sorgfältig mit 5 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) gewaschen. Der von der Schwefelsäure nicht absorbierte Kohlenwasserstoff (4.1 ccm) wurde mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und über Natrium destilliert: Sdp.₇₅₀ 78–79°. Das isolierte Produkt zeigte gesättigten Charakter und besaß den Brechungsindex $n^{19} = 1.4679$, d. h. es handelte sich um ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan. Der Brechungsindex entspricht 64% Benzol; im Gemisch aber von 2 Mol. $C_6H_6 + 1$ Mol. C_6H_{12} , müssen 65% Benzol enthalten sein.

Das Cyclohexadien-(1.4) erleidet in Berührung mit Pd eine exotherme Umwandlung (irreversible Katalyse), und zwar ebenfalls wie beim Cyclohexadien-(1.3) in 2 Stufen. Sehr energisch verläuft in beiden Fällen nur die erste Stufe: $2 C_6H_8 = C_6H_6 + C_6H_{10}$, während die restliche Umwandlung $3 C_6H_{10} = C_6H_6 + 2 C_6H_{12}$ langsam vor sich geht.

297. N. D. Zelinsky, S. E. Michlina und M. S. Eventowa: Über neue Kohlenwasserstoffe der Cyclopentan-Reihe und ihre Passivität gegenüber der Dehydrogenisations-Katalyse.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. I. Universität, Moskau.
(Eingegangen am 28. Juli 1933.)

Bisher haben wir in keinem einzigen Falle beobachten können, daß Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe im Kontakt mit Platin oder Palladium eine Dehydrogenisations-Katalyse erleiden. Die Passivität dieser Kohlenwasserstoffe gegenüber der Dehydrierung gab dem einen von uns erst die Möglichkeit, die Natur der Kohlenwasserstoffe in den leichteren und schwereren Fraktionen des Naphtha-Benzins verschiedener Herkunft näher zu erforschen. So hat es sich allmählich herausgestellt, daß die kaukasische Naphtha reich an cyclischen Kohlenwasserstoffen ist, die nicht der hexahydro-aromatischen Reihe angehören, jedenfalls in den bis 200° siedenden Fraktionen. Da diese Kohlenwasserstoffe höchstwahrscheinlich Derivate des Cyclopentans sind, so war es interessant, möglichst viel Material auf dem Gebiet der Pentamethylen-Kohlenwasserstoff-Synthese zu sammeln, um die noch fehlenden Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen. Somit wäre das Studium der Eigenschaften aller synthetisch dargestellten Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe ein Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Natur der nicht hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe. Man darf aber nicht außer Acht lassen, daß jeder erstmalig dargestellte Pentamethylen-Kohlenwasserstoff auf sein Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse geprüft werden muß. Es ist theoretisch nicht ausgeschlossen, daß bei der Dehydrogenisations-Katalyse eine Isomerisation der Derivate der Cyclopentan-Kohlenwasserstoffe zu Cyclohexanen statt-

finden kann. Die Erforschung der Struktur solcher Kohlenwasserstoffe, die unter der Kontaktwirkung von Katalysatoren eine Isomerisation erleiden, ist also wesentlich, ebenso wie die endgültige Feststellung der Tatsache, daß die Dehydrogenisations-Katalyse ausschließlich den Cyclohexan-Derivaten eigen ist.

Beschreibung der Versuche.

n-Hexyl-cyclopentan.

24 g frisch destilliertes *n*-Hexylbromid (Kahlbaum, Sdp.₇₅₀ 155.5 – 156°) wurden unter Kühlung mit Eiswasser in der üblichen Weise mit 3.7 g Magnesium in Reaktion gebracht. Die entstandene magnesium-organische Komplexverbindung wurde unter Kühlung tropfenweise mit überschüssigem Cyclopentanon versetzt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet. Der erhaltene Alkohol besaß einen angenehmen, frucht-artigen Geruch. Die Hauptmenge (Ausbeute 27 %) ging bei 120–121° (15 mm) über.

$d_4^{20} = 0.9019$; $n_D^{20} = 1.4629$; $M_D = 51.93$, ber. 52.32.

0.1230 g Sbst.: 0.3505 g CO_2 , 0.1400 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 77.65, H 12.94. Gef. C 77.41, H 12.64.

Den Vorlauf bildeten geringe Mengen *n*-Hexyl-cyclopenten, das durch Wasser-Abspaltung aus *t*-Hexyl-cyclopentanol-(1) entstanden war. Zwecks Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes erhitzt man das *n*-Hexyl-cyclopentanol am besten mit kryst. Oxalsäure. Der über Natrium getrocknete Kohlenwasserstoff siedete bei 204–205° (740 mm).

$d_4^{20} = 0.8079$; $n_D^{20} = 1.4490$; $M_D = 50.53$, ber. 50.33.

0.0903 g Sbst.: 0.2867 g CO_2 , 0.1066 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$. Ber. C 86.84, H 13.16. Gef. C 86.59, H 13.11.

Durch *t*-maliges Überleiten der Dämpfe dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffes über Platin-Kohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 200° wurde ein gesättigter Kohlenwasserstoff, das *n*-Hexyl-cyclopentan, erhalten: Sdp.₇₄₈ 204–206°.

$d_4^{20} = 0.7903$; $n_D^{20} = 1.4370$, $M_D = 51.05$, ber. 50.80.

0.1805 g Sbst.: 0.5083 g CO_2 , 0.2349 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.82, H 14.46.

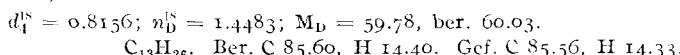
Das *n*-Hexyl-cyclopentan $\text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}_3$, mußte sich nun als Vertreter der Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe bei der Dehydrogenisations-Katalyse passiv verhalten, was auch tatsächlich der Fall war: Nach dem Überleiten über Pt-Kohle bei 300° im schwachen CO_2 -Strom hatte der Kohlenwasserstoff weder Wasserstoff abgespalten, noch sich irgendwie in seinen Eigenschaften verändert.

n-Octyl-cyclopentan.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde über den entsprechenden tertiären Alkohol, der durch Einwirkung von Cyclopentanon auf *n*-Octyl-magnesiumchlorid entsteht, erhalten. Das nach Zincke¹⁾ dargestellte Octylchlorid

¹⁾ A. 152, 4.

siedete bei $179-182^{\circ}$. Der tertiäre Alkohol wurde ohne vorangehende Fraktionierung mit wäßriger Oxalsäure erhitzt und der ungesättigte Kohlenwasserstoff vom Sdp. $124-129^{\circ}$ in Gegenwart von Palladium, das auf Aluminiumoxyd verteilt war, hydriert. Das *n*-Octyl-cyclopentan siedet bei $133-134^{\circ}$ (26 mm).



Auch dieser Kohlenwasserstoff war resistent gegenüber der Dehydrogenisation und erwies sich somit als echtes Cyclopentan-Derivat.

1,2-Di-cyclopentyl-äthan.

Die Synthese eines Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{22}$ mit zwei Pentamethylenringen war von zwei Gesichtspunkten aus interessant: 1) sollte sein Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse festgestellt und 2) sollten seine Eigenschaften geprüft werden, um zu sehen, in wie naher Beziehung dieser Körper zu den Naphtha-Kohlenwasserstoffen steht. Das Vorkommen von Cyclopentan-Derivaten unter den Naphtha-Kohlenwasserstoffen wurde unlängst von Zelinsky und Kazansky²⁾ bei der Erforschung der bei $170-200^{\circ}$ siedenden Anteile des Erdöls festgestellt; aber Synthesen komplizierterer Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe müssen überhaupt gefördert werden, damit man einen Einblick in den Bau der natürlichen Naphtha-Produkte gewinnt. Der eine³⁾ von uns hat schon früher mit Hilfe der Dehydrogenations-Methode bewiesen, daß auch die Naphthensäuren in der Hauptsache Cyclopentan-Derivate sind; daher war es wahrscheinlich, daß auch in den höheren Fraktionen der Naphtha Cyclopentan-Derivate in größeren Mengen vorhanden sein würden.

Das Di-cyclopentyl-äthan wurde über das Cyclopentanon erhalten; letzteres (Sdp.₇₄₃ $130-130.5^{\circ}$, $d_4^{20} = 0.9502$; $n_D^{20} = 1.4371$) wurde mit Natrium in wäßrig-ätherischer Lösung bei Gegenwart von Kohlensäure reduziert. Ausbeute 50 % d. Th. Das Cyclopentanol (Sdp.₇₄₃ $139.5-140.5^{\circ}$; $n_D^{20} = 1.4526$, $d_4^{20} = 0.9488$) wurde durch 6-stdg. Erhitzen mit 4 R.-Tln. rauchender ($12-n.$) HCl auf 110° in das Chlorid⁴⁾ (Sdp.₇₄₈ $114-115^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.4509$, $d_4^{20} = 1.0051$) übergeführt. Ausbeute 87 % d. Th.

Das aus diesem Chlorid dargestellte Cyclopentyl-magnesiumchlorid wurde mit sorgfältig getrocknetem und fein pulverisiertem Trioxymethylen in Reaktion gebracht. Das Ganze wurde 12 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Cyclopentyl-methanol siedete bei $162-163^{\circ}$ (753 mm); $d_4^{20} = 0.9260$, $n_D^{20} = 1.4554$. Ausbeute 42.6 % d. Th.

Die Anwendung von Formaldehyd-Dämpfen nach Noller und Adams⁵⁾ beschleunigt die Reaktion etwas, die Ausbeute ist aber nicht wesentlich besser.

Das Jodid wurde durch Einwirkung von rotem Phosphor und Jod auf das Cyclopentyl-methanol erhalten: 3 Mole Cyclopentyl-methanol wurden mit 3 Atomen Jod vermischt, unter Kühlung portionsweise mit sorgfältig gewaschenem und getrocknetem roten Phosphor (1 Atom) versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt (70°). Das Reaktionsprodukt wurde

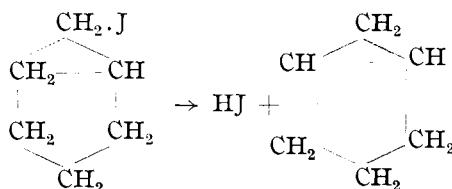
²⁾ B. **64**, 2265 [1931]; s. a. B. **44**, 3121 [1911], **45**, 3678 [1912], **46**, 787 [1913]; Ber. Akad. Wiss. Petrograd **1923**, 183. ³⁾ B. **57**, 42 [1924]. ⁴⁾ B. **41**, 2627 [1908].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1080 [1926].

in kaltes Wasser gegossen, mit verd. Pottasche-Lösung gewaschen, über Chlorealcium getrocknet und schließlich destilliert: Sdp.₁₉ 75°. Ausbeute 75 % d. Th.

Das Di-cyclopentyl-äthan wurde durch Einwirkung des erwähnten Jodids (2 Mole) auf Natrium (2 Atome) in ätherischer Lösung dargestellt. Das Jodid wurde portionsweise zugegeben und das Ganze 2 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit war das gesamte Natrium verbraucht. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther verdampft und der Rückstand bei 748 mm fraktioniert; dabei konnten 3 Fraktionen aufgefangen werden: 80–81°, 180–209° und 210–230°.

Die erste Fraktion ($n_D^{20} = 1.4337$) entfärbte langsam Permanganat und war mit dem von Zelinsky und Uschakow⁶⁾ erhaltenen bicyclo-[0.1.3]-Hexan ($n_D^{20} = 1.4320$) identisch; letzteres siedete bei 78–79.5° (745 mm) und reagierte genau so träge mit Permanganat. Das bicyclo-Hexan könnte folgendermaßen entstanden sein:



Die höher siedenden Bestandteile wurden mehrmals fraktioniert; es gelang jedoch nicht, Produkte von eng begrenztem Siedebereich zu isolieren. Die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs ging in 2 Fraktionen: 210–220° und 220–230° über, die beide gesättigten Charakter besaßen.

Fraktion 210–220°: $d_4^{20} = 0.8694$; $n_D^{20} = 1.4704$; $M_D = 53.00$, ber. 53.22.

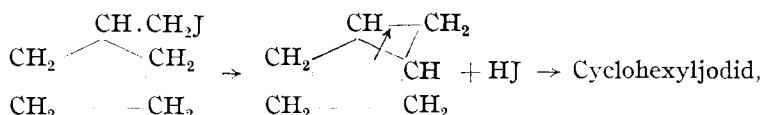
0.1402 g Sbst.: 0.4467 g CO₂, 0.1612 g H₂O.

Fraktion 220–230° $d_4^{20} = 0.8702$; $n_D^{20} = 1.4704$; $M_D = 53.26$.

0.1585 g Sbst.: 0.5031 g CO₂, 0.1846 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.90, 86.57, H 12.87, 13.03.

Die angeführten Konstanten, sowie die Analysen-Resultate beweisen, daß zwei isomere Kohlenwasserstoffe vorliegen, deren Charakter wir mit Hilfe der Dehydrogenisations-Katalyse festgestellt haben. Theoretisch wäre nur die Bildung von Di-cyclopentyl-äthan, C₅H₉.CH₂.CH₂.C₅H₉, zu erwarten; falls aber durch Isomerisation aus dem Jodid des Cyclopentylmethanols Cyclohexyljodid entstanden war:



hätte die Reaktion auch einen anderen Verlauf nehmen können, und wir hätten bei unserer Synthese zwei Kohlenwasserstoffe, das Di-cyclopentyl-äthan und das Dicyclohexyl erhalten müssen. Letzteres siedet bei 236–237°, müßte also größtenteils in der zweiten Fraktion enthalten sein, was sich auch bestätigt hat.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 35, 484 [1924].

Beide Fraktionen wurden einzeln in Gegenwart von Pd-Kohle bei 300° dehydriert. Die Fraktion 210–220° entwickelte dabei weniger Wasserstoff, als die höher siedende. Die Brechungsindices beider Fraktionen waren nach der Dehydrierung: $n_D^{18.5} = 1.4797$ und $n_D^{18.5} = 1.4980$. Die bei der Dehydrierung gewornten Produkte zeigen beide gesättigten Charakter. Nach der Destillation über Natrium wurde ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 205–207° erhalten; der Rest siedete über 230°. Er krystallisierte beim Erkalten (Schmp. 69–70°) und war mit Diphenyl identisch. Um geringe Beimengungen von Diphenyl aus dem Kohlenwasserstoff vom Sdp. 205–207° zu entfernen, wurde dieser mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt und über Natrium destilliert: Sdp.₇₄₈ 206–207°.

$$d_4^{22} = 0.8583; n_D^{22} = 1.4651; M_D = 53.47, \text{ ber. } 53.22.$$

0.1195 g Subst.: 0.3790 g CO₂, 0.1405 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.75, H 13.25. Gef. C 86.50, H 13.15.

Aus den Analysen-Ergebnissen geht hervor, daß reines Di-cyclopentyläthan vorlag, dessen Isolierung aus dem Gemisch mit Dicyclohexyl nur mit Hilfe der Dehydrogenisations-Katalyse (nach Zelinsky) möglich war.

Unser Versuch zeigt mithin, daß bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Cyclopentyl-methanol, neben dem theoretisch zu erwartenden Jodid, auch noch dessen Isomerisationsprodukt, das Cyclohexyljodid, entsteht, auf dessen Bildung bei dieser Reaktion bereits Nametkin und Morosowa⁷⁾ hingewiesen haben. Aus unseren Versuchs-Ergebnissen geht hervor, daß auch hier, wie in so vielen anderen Fällen, Pentamethylenringe, die als Bestandteile von Kohlenwasserstoff-Gemischen vorkommen, bei der Dehydrogenisations-Katalyse nicht dehydriert werden.

298. Paul Schorin, W. Issaguljanz und A. Gussewa: Über Darstellung und Verarbeitung von Organomagnesiumverbindungen ohne Anwendung von Äther, II. Mitteil.: Über die Einwirkung von Magnesium auf verschiedene Alkyl- und Arylchloride.

(Eingegangen am 14. August 1933.)

In der ersten Mitteilung haben wir die Darstellung von Phenylmagnesiumchlorid durch Einwirkung von Magnesium auf Chlorbenzol und seine Verwandlung in β-Phenyl-äthylalkohol – sämtliche Operationen ohne Anwendung von Äther – beschrieben. Inzwischen haben wir zahlreiche weitere Versuche über die Reaktionsfähigkeit verschiedener Aryl- und Alkylchloride mit Magnesium in Abwesenheit von Äther angestellt. Bekanntlich hat Wilh. Schlenk jun.²⁾ bereits gezeigt, daß Alkyljodide, -bromide und -chloride in Benzol-Lösung mit Mg mit verschiedener Geschwindigkeit und wechselnder Ausbeute reagieren, und zwar soll die Reaktion mit R.J am leichtesten, mit R.Cl am schwersten vor sich gehen; ferner soll mit wachsender C-Atomzahl der Alkylhalogenide die Reaktionsfähigkeit steigen und bei Alkylhalogeniden mit gerader C-Atomzahl bedeutend höher sein; dagegen ergab sich, daß Phenylhalogenide C₆H₅.X, ebenso wie CH₃.J, überhaupt nicht merklich in Reaktion treten.

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 593, 1607 [1915].

¹⁾ B. **64**, 2584 [1931].

²⁾ B. **64**, 739 [1931].