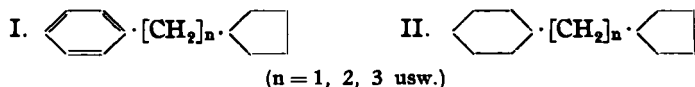


398. J. I. Denissenko: 1-Phenyl-2-cyclopentyl-äthan, 1-Cyclohexyl-2-cyclopentyl-äthan, 1-Phenyl-3-cyclopentyl-propan, 1-Cyclohexyl-3-cyclopentyl-propan und ihr Verhalten bei der Hydrierungs- und Dehydrierungs-Katalyse (mitgeteilt von N. D. Zelinsky).

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R., Moskau.]
(Eirgegangen am 23. Juli 1936.)

Aromatische (I) und hydroaromatische (II) Kohlenwasserstoffe mit einem 5-gliedrigen Ring in der Seitenkette sind bis jetzt sehr wenig untersucht worden. Nur 2 Vertreter dieser Kohlenwasserstoffe, Phenyl-cyclopentyl-



methan und Cyclohexyl-cyclopentyl-methan sind in der Literatur bekannt; ihre Eigenschaften und ihr Verhalten bei der Dehydrierung sind zuerst von N. D. Zelinsky und I. N. Titz¹⁾ beschrieben worden. Damit ist alles, was über die Kohlenwasserstoffe der genannten Struktur bekannt ist, erschöpft. Indes sind diese Kohlenwasserstoffe von Interesse, da einige von ihnen wahrscheinlich unter den Bestandteilen des natürlichen Erdöls aufzufinden sind.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten der aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe mit einem 5-gliedrigen Ring in der Seitenkette unter den Bedingungen der Hydrierungs- und Dehydrierungs-Katalyse. Die synthetisierten Kohlenwasserstoffe, 1-Phenyl-2-cyclopentyl-äthan, 1-Cyclohexyl-2-cyclopentyl-äthan, 1-Phenyl-3-cyclopentyl-propan und 1-Cyclohexyl-3-cyclopentyl-propan wurden in Gegenwart von platinierter Kohle (Pt-Gehalt = 18–19%) unterhalb von 300° hydriert und dehydriert. Früher habe ich schon über die katalytische Umwandlung des Phenyl-cyclopentans²⁾ in das Gemisch isomerer Amylbenzole sowie des Phenyl-cyclopentyl-methans³⁾ in das *n*-Hexyl-benzol berichtet. Diese Umwandlung erfolgte in Gegenwart von platinierter Kohle oberhalb von 300°, sie war von der Aufspaltung des 5-gliedrigen Ringes begleitet. Wird die Hydrierung und Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe der genannten Struktur unterhalb von 300° durchgeführt, so verlaufen beide Prozesse normal. So wird 1-Phenyl-2-cyclopentyl-äthan beim Leiten im Wasserstoffstrom durch ein auf 230° erhitztes, platierte Kohle enthaltendes Rohr unter Addition von 6 At. Wasserstoff vollständig zu 1-Cyclohexyl-2-cyclopentyl-äthan hydriert. Dieses wird seinerseits bei 290° wieder vollständig zu 1-Phenyl-2-cyclopentyl-äthan dehydriert. Während der Hexamethylen-Ring hydriert wird, bleibt der Pentamethylen-Ring in diesem Fall unverändert. N. D. Zelinsky und Mitarbeiter⁴⁾ haben mehrmals auf Fälle hingewiesen, wo Kohlenwasserstoffe der Cyclopentan-Reihe sich gegen die Dehydrierung des Pentamethylen-Ringes passiv verhielten.

¹⁾ B. 64, 183 [1931].

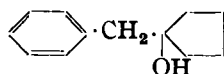
²⁾ B. 69, 1353 [1936].

³⁾ B. 69, 1668 [1936].

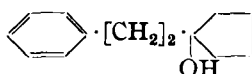
⁴⁾ B. 58, 2755 [1925]; 59, 2580 [1926]; 64, 183 [1931]; 66, 1422 [1933].

Es war interessant, den Grad der Beständigkeit des Pentamethylen-Ringes in den oben genannten Kohlenwasserstoffen unter den Bedingungen der Dehydrierungs-Katalyse in seiner Abhängigkeit von der Anzahl der die Verbindungskette bildenden Methylengruppen zu prüfen. Das durch Hydrieren von 1-Phenyl-3-cyclopentyl-propan dargestellte 1-Cyclohexyl-3-cyclopentyl-propan wurde unter denselben Bedingungen wie die entsprechende Äthan-Verbindung bei 290° dehydriert; es verhielt sich dabei analog jenem und ging wiederum in 1-Phenyl-3-cyclopentyl-propan über. Auch in diesem Fall verliefen also sowohl die Hydrierung als auch die Dehydrierung normal.

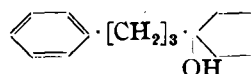
1-Phenyl-2-cyclopentyl-äthan und 1-Phenyl-3-cyclopentyl-propan wurden nach demselben Verfahren dargestellt wie die niedrigeren Homologen^{2) 3)}. Die entsprechenden Aralkylchloride, β -Chlor-äthyl-benzol bzw. γ -Chlor-propyl-benzol, wurden mit Cyclopentanon nach Grignard zu 1- β -Phenäthyl-cyclopentanol-(1) bzw. 1-[γ -Phenyl-propyl]-cyclopentanol-(1) kondensiert. Diese tertiären Alkohole wurden durch wäßr. Oxalsäure zu 1-Phenyl-2-cyclopentenyl-äthan bzw. 1-Phenyl-3-cyclopentenyl-propan dehydratisiert. Schließlich wurden diese Verbindungen in absol. Alkohol in Gegenwart von Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur hydriert. Beim ersten Stadium dieser Darstellung, bei der Grignard-Synthese der tertiären Alkohole, machte ich die Beobachtung, daß mit der Anhäufung der Methylengruppen in dem als Ausgangsmaterial dienenden Aralkylchlorid die Ausbeute an tertiärem Alkohol steigt.



I.



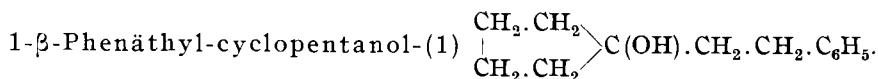
II.



III.

Die von mir bei der Kondensation von Cyclopentanon mit den Aralkylchloriden erreichten Ausbeuten waren: mit Benzylchlorid⁵⁾ (I) annähernd 10%, mit β -Chlor-äthyl-benzol (II) etwa 50%, mit γ -Chlor-propyl-benzol (III) etwa 60%. Es sei noch hinzugefügt, daß beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Cyclopentylchlorid in Gegenwart von Kupfer im zugeschmolzenen Rohr N. D. Zelinsky⁶⁾ gleichfalls in geringer Menge Phenyl-cyclopentyl-methan erhielt.

Beschreibung der Versuche.



In einen mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben wurden 12 g Magnesiumpulver und 250 ccm absol. Äther eingetragen und allmählich mit 71 g β -Chlor-äthyl-benzol versetzt; dann wurden unter Kühlung 42 g Cyclopentanon hinzugetropft. Der entstandene magnesiumorganische Komplex wurde durch verd. Essigsäure zersetzt und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des äther. Auszuges

⁵⁾ B. 69, 1669 [1936].

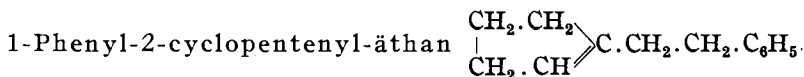
⁶⁾ B. 64, 183 [1931].

über entwässertem Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 50%. Sdp.₅ 140—141°. $n_{D}^{20.5}$ 1.5330; $d_4^{20.5}$ 1.0178.

0.1593 g Sbst.: 0.4798 g CO₂, 0.1360 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.10, H 9.48, MR ($\frac{1}{3}$) 57.96.

Gef. „ 82.11, „ 9.48, „ 57.94.

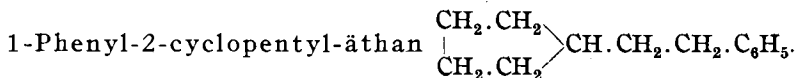


25 g 1-β-Phenäthyl-cyclopentanol-(1) wurden mit konz. wäßr. Oxalsäure in einem $\frac{1}{4}$ -l-Rundkolben etwa 45 Min. in einem Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde bis zum Lösen der Oxalsäure mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des äther. Auszuges über entwässertem Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 90%. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit; entfärbte Brom- und verd. neutrale Permanganat-Lösung. Sdp.₁₀ 124—125°. $n_{D}^{20.5}$ 1.5330; $d_4^{20.5}$ 0.9527.

0.1328 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.1087 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 90.70, H 9.30, MR ($\frac{1}{4}$) 55.96.

Gef. „ 90.79, „ 9.28, „ 56.02.



2 g 1-Phenyl-2-cyclopentenyl-äthan wurden in Gegenwart von 0.5 g in 15 ccm absol. Alkohol mit Wasserstoff gesättigtem Platinschwarz⁷⁾ unter dauerndem Schütteln bei 25° und 754.5 mm hydriert. Es wurden 271 ccm absorbiert (ber. 259 ccm). Das Volumen des absorbierten Wasserstoffs wurde alle 2 Min., beginnend mit dem Augenblick des Motor-Anlassens, notiert. Die einzelnen Mengen waren (in ccm): 75, 65, 55, 40, 20, 10, 4, 2 usw.

Die Reduktion der Doppelbindung im 1-Phenyl-2-cyclopentenyl-äthan verlief sehr rasch und fast quantitativ. Der 6-gliedrige Ring wurde unter den genannten Bedingungen sehr wenig hydriert. Nach dem Entfernen des Katalysators und dem Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade wurde das Hydrierungsprodukt mehrmals über Natrium destilliert: Sdp._{752.5} 255—256°. n_D^{19} 1.5225; d_4^{19} 0.9401.

0.1169 g Sbst.: 0.3847 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 89.65, H 10.35, MR ($\frac{1}{3}$) 56.43.

Gef. „ 89.73, „ 10.52, „ 56.49.

Hydrierung des 1-Phenyl-2-cyclopentyl-äthans und Dehydrierung des 1-Cyclohexyl-2-cyclopentyl-äthans.

Das Phenyl-cyclopentyl-äthan wurde mit der Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Min. durch ein auf 230° erhitztes, mit platinierter Kohle gefülltes Rohr zugleich mit einem Strom von überschüssigem Wasserstoff geleitet. Nach 3-maligem Durchleiten war die Hydrierung beendet. Das Katalysat wurde mit konz. Schwefelsäure behandelt, mit Wasser bis zur

⁷⁾ Nach Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1397 [1922], hergestellt.

neutralen Reaktion gewaschen, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und mehrmals über Natrium destilliert. Das erhaltene Cyclohexyl-cyclopentyl-äthan hatte folgende Eigenschaften: Sdp._{752.5} 251—252°; n_D^{21} 1.4775; d_4^{25} 0.8780.

0.2007 g Sbst.: 0.6364 g CO₂, 0.2378 g H₂O.

C₁₃H₂₄. Ber. C 86.66, H 13.34, MR 57.83.

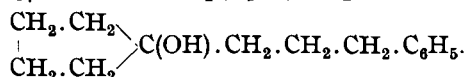
Gef. „ 86.47, „ 13.17, „ 57.98.

Zur Dehydrierung wurde das Cyclohexyl-cyclopentyl-äthan mit der Geschwindigkeit von 1 Tropfen je Min. durch ein auf 290° erhitztes, mit platinierter Kohle gefülltes Rohr geleitet. Nach 2-maligem Durchleiten war die Reaktion abgeschlossen; es wurde fast völlig reines Phenyl-cyclopentyl-äthan zurückerhalten: Sdp.₇₅₂ 254—256°; n_D^{20} 1.5210.

0.1174 g Sbst.: 0.3855 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 89.65, H 10.35. Gef. C 89.52, H 10.53.

1-[γ-Phenyl-propyl]-cyclopentanol-(1)



Diese Verbindung wurde genau wie die um eine Methylengruppe ärmere (vergl. oben) dargestellt. Die verwendeten Mengen waren: 13 g Magnesiumpulver, 250 ccm Äther, 81.5 g γ-Chlor-propyl-benzol und 46.5 g Cyclopentanon. Das in 60-proz. Ausbeute erhaltene 1-[γ-Phenyl-propyl]-cyclopentanol-(1) zeigte Sdp._{2.5} 136—138°; n_D^{18} 1.5302; d_4^{18} 1.0066.

0.1924 g Sbst.: 0.5815 g CO₂, 0.1723 g H₂O.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.36, H 9.81, MR ($\frac{1}{3}$) 62.58.

Gef. „ 82.42, „ 9.92, „ 62.63.

1-Phenyl-3-cyclopentenyl-propan

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

Auch diese Verbindung wurde analog dem niedrigeren Homologen dargestellt. Die zur Reaktion verwendete Menge 1-[γ-Phenyl-propyl]-cyclopentanol-(1) betrug 20 g; das Erhitzen mit Oxalsäure dauerte 40 Min. Ausbeute 80%. Das 1-Phenyl-3-cyclopentenyl-propan stellte eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die Brom- und verd. neutrale Permanganat-Lösung entfärbte. Sdp.₃ 117—118°. $n_D^{18.5}$ 1.5330; $d_4^{18.5}$ 0.9471.

0.1931 g Sbst.: 0.6420 g CO₂, 0.1729 g H₂O.

C₁₄H₁₈. Ber. C 90.32, H 9.68, MR ($\frac{1}{4}$) 60.58.

Gef. „ 90.63, „ 9.94, „ 60.94.

1-Phenyl-3-cyclopentyl-propan

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

0.5 g 1-Phenyl-3-cyclopentenyl-propan wurden in Gegenwart von 0.04 g in 10 ccm absol. Alkohol mit Wasserstoff gesättigtem Platinschwarz⁷⁾ wie vorhin hydriert. Der Wasserstoff wurde aus einer Gasbürette zum Hydrierungsgefäß geleitet. Das Volumen des absorbierten Wasserstoffs wurde jede Min. notiert. Die Reaktionstemperatur war 27°, der Druck 745.5 mm. Die notierten Hydrierungszahlen betrugen: 19.5, 18.3, 13.2, 6.2,

1.9, 0.7, 0.5, 0.4, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0.05 usw., insgesamt 61.3 ccm (ber. 59.74 ccm).

Die Doppelbindung im 5-gliedrigen Ring wurde sehr rasch und fast quantitativ reduziert. Der 6-gliedrige Ring wurde unter den Versuchsbedingungen sehr wenig hydriert. Das mehrmals über Natrium destillierte 1-Phenyl-3-cyclopentyl-propan hatte folgende Eigenschaften: Sdp.₇₄₃ 271—272.5°; n_D^{19} 1.5130; d_4^{19} 0.9233.

0.1066 g Sbst.: 0.3499 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C₁₄H₂₀. Ber. C 89.36, H 10.64, MR ($\frac{1}{3}$) 61.05.

Gef. „ 89.49, „ 10.75, „ 61.19.

Hydrierung des 1-Phenyl-3-cyclopentyl-propans und Dehydrierung des 1-Cyclohexyl-3-cyclopentyl-propans.

Die Durchführung dieser beiden Reaktionen lehnte sich in allen Einzelheiten an die entsprechenden Versuche mit dem niedrigeren Homologen (s. o.) an. Das bei der Hydrierung des Phenyl-cyclopentyl-propans erhaltene Cyclohexyl-cyclopentyl-propan hatte folgende Konstanten: Sdp._{748.2} 268—270°; n_D^{20} 1.4765; d_4^{20} 0.8751.

0.2178 g Sbst.: 0.6940 g CO₂, 0.2579 g H₂O.

C₁₄H₂₀. Ber. C 86.60, H 13.40, MR 62.45.

Gef. „ 86.87, „ 13.16, „ 62.58.

Das bei der Dehydrierung dieses Kohlenwasserstoffs zurückgewonnene Phenyl-cyclopentyl-propan besaß den Sdp.₇₄₈ 270—272°; n_D^{20} 1.5120.

0.1173 g Sbst.: 0.3864 g CO₂, 0.1141 g H₂O.

C₁₄H₂₀. Ber. C 89.36, H 10.64. Gef. C 89.84, H 10.80.

Meinem Lehrer, Hrn. Prof. N. D. Zelinsky, Mitgl. der Akad., sage ich meinen innigen Dank für die mir gegebene Möglichkeit, auf diesem sehr interessanten Gebiet der organischen Katalyse zu arbeiten, und für das besonders aufmerksame Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

An der vorliegenden Arbeit war die wissenschaftliche Mitarbeiterin A. D. Naber beteiligt.