

593. N. Zelinsky: Ein Beitrag zur Kenntniss der Synthese von cyclischen tertiären Alkoholen mit Hilfe magnesium-organischer Verbindungen.

[Aus dem Laborat. für anal. und organ. Chemie an der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 27. November 1901.)

Die Untersuchung¹⁾ über das Verhalten der magnesium-alkylhaloiden Verbindungen Grignard's zu den cyclischen Ketonen mit verschiedener Constitution fortsetzend, gelang es uns, eine ganze Reihe tertiärer Alkohole zu erhalten; Letztere dienten uns als Ausgangsmaterial für weitere Reactionen. Ueber diese Alkohole theilen wir Einiges in vorliegender Abhandlung mit.

Die Reactionen wurden unter Bedingungen, über die schon früher berichtet worden ist²⁾, ausgeführt.

Die Versuche mit Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) wurden zusammen mit meinem Mitarbeiter J. Gutt ausgeführt.

Dies Keton wurde aus β -Methyladipinsäure erhalten, Letztere ihrerseits entweder nach der Semmler'schen³⁾ Methode — durch Oxydation von Pulegon- oder durch Oxydation von Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) mit Permanganat. In beiden Fällen entsteht eine und dieselbe β -Methyladipinsäure.

Methyl-(1)-cyclopentanon-(3), durch die Doppelverbindung mit Natriumbisulfit gereinigt, wies eine Siedetemperatur von 144.6–144.8° bei 764 mm Druck auf.

Vermittelt der Reaction mit Magnesiummethyljodid wurden aus 10 g Keton 9 g Dimethyl-(1.3)-cyclopentanol-(3) gewonnen; bei B = 94 mm ist seine Siedetemperatur 88.5–89°, unter gewöhnlichem Druck 143–145°. Dabei ist eine geringe Zersetzung zu beobachten.

0.1607 g Subst.: 0.4329 g CO₂, 0.1763 g H₂O.

C₇H₁₄O. Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.37, » 12.19.

$d_{40}^{19} = 0.8935$. $n_D^{19} = 1.4434$. $R^2 = 33.87$.

Ber. für C₇H₁₄O $R^2 = 33.74$.

Das Dimethyl-(1.3)-cyclopentanol-(3) ist, wie zu erwarten war, optisch activ:

$\alpha = 1.49^\circ$ bei $l = 0.25$ dcm.

Durch die Einwirkung von Oxalsäure auf diesen Alkohol unter Bedingungen, die von Zelinsky und Zelikoff beschrieben worden sind⁴⁾, ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff C₇H₁₂ vom Sdp. 93.5° (corr.) erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2877 [1901].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 25, 3516 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 3249 [1901].

0.1371 g Sbst.: 0.4407 g CO₂, 0.1550 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.66, » 12.56.

$d_{40}^{19^{\circ}} = 0.7734$. $n_D^{19^{\circ}} = 1.4296$. $R^2 = 32.05$.

Ber. C₇H₁₂(β) $R^2 = 31.83$.

Die optische Activität des Kohlenwasserstoffes ist sehr gross: $[\alpha]_D = 57.67^{\circ}$.

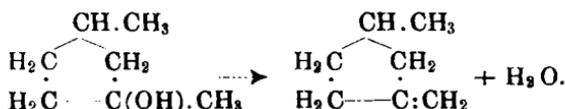
Der Kohlenwasserstoff reagirt mit Permanganat und addirt Brom unter Zischen. Mit Nitrosylchlorid liefert er eine in Essigsäure leicht lösliche krystallinische Verbindung, die vorläufig noch nicht näher untersucht worden ist.

Zur Entscheidung der Frage über die Constitution unseres Kohlenwasserstoffes, war es wichtig, sein Verhalten bei der Oxydation zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff in Essigsäure aufgelöst und zu dieser Lösung allmählich eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaction wurden die Säuren durch Aetzkali gebunden und aus der alkalischen Lösung das entstandene Keton mit Wasserdampf abdestillirt.

Dieses Keton besass den angenehmen erfrischenden Geruch der cyclischen Ketone. Sein Semicarbazon schmolz bei 184—185°, d. h. es wies denselben Schmelzpunkt auf, wie das Semicarbazon des β -Methylketopentamethylens¹⁾.

Auf solche Weise wurde ermittelt, dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff bei der Oxydation Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) liefert, wodurch seine Structur als die eines cyclischen Kohlenwasserstoffes mit einer Methylengruppe in der Seitenkette bestimmt wird.



In allerjüngster Zeit erschien eine Notiz von Speransky²⁾ über einen Kohlenwasserstoff C₇H₁₂, der durch Zersetzung von β -Methylcyclopentenessigsäure erhalten wurde und dem sein Entdecker dieselbe Structur zuschreibt. Jedoch ist die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffes von Speransky 96—97°, liegt also bedeutend höher als die von uns gefundene.

¹⁾ N. Zelinsky, diese Berichte 30, 1542 [1897].

²⁾ Protocoll der Sitzung (October d. J.) der Russ. Ph.-Ch. Ges. Vergl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 314, 160.

Durch die Reaction mit Magnesiumäthyljodid erhielten wir Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclopentanol-(3), dessen Analyse folgendes Resultat hatte:

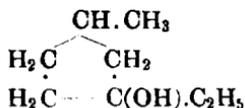
0.1268 g Sbst.: 0.3480 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 74.85, » 12.43.

Siedetemperatur des Alkohols 71° bei 21 mm Druck; $d_{4}^{19} = 0.8974$.

Die Constitution dieses Alkohols muss folgende sein:



594. G. Ciamician: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Pyrrolin.

(Eingegangen am 27. November 1901).

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung beschrieben Knorr und Rabe¹⁾ eine Anzahl Pyrroline, die sie aus den entsprechenden Homologen des Pyrrols durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten haben. An die Beschreibung dieser neuen Substanzen knüpfen die genannten Autoren einige Bemerkungen, die ich nicht ohne Einwand lassen möchte.

Sie sagen, dass »entgegen der Annahme von Ciamician und Dennstedt die Reaction günstiger verläuft, wenn Mineralsäuren an Stelle der Essigsäure zur Verwendung kommen«, wobei sie sich auf eine Abhandlung von Dennstedt und mir beziehen, in welcher es heisst, »da, wie bekannt, die Mineralsäuren verharzend auf das Pyrrol einwirken, so hätten wir als Reductionsmittel Zinkstaub und Essigsäure angewendet«. Sonderbarerweise zeigen die Versuche von Knorr und Rabe, dass dieser günstigere Verlauf der Reaction beim Pyrrol nicht stattfindet, denn, wie diese Autoren selbst anführen, geht aus unseren Versuchen hervor, dass bei der Hydrirung des Pyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure, wenn man dem unangegriffenen Pyrrol (das eben nicht verharzt) Rechnung trägt, die Ausbeute an Pyrrolin 20 pCt. beträgt, während sie selber angeben, dass nach ihrer Methode nur bis zu 18 pCt. Pyrrolin erhalten werden. Bei dieser Gelegenheit will ich anführen, dass nach Versuchen von Piccinini, die schon vor einigen Jahren angestellt, aber bis jetzt nicht veröffentlicht wurden, sich die Ausbeute an Pyrrolin nach dem Verfahren von Dennstedt

¹⁾ Diese Berichte 34, 3491 [1901].