

354. Wl. Ipatiew und W. Huhn: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

(Sechste Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Michailow'schen Artillerie-Akademie.]

(Eingegangen am 27. Mai 1903.)

Contactisomerisationen cyclischer Kohlenwasserstoffe.

Um die Bildung anomaler Producte bei der Zersetzung des Isobutylalkohols in Gegenwart von verschiedenen wasserabspaltenden Stoffen und Contactagentien aufzuklären, erwies es sich als nothwendig, die Zersetzungsbedingungen der cyclischen Kohlenwasserstoffe, welche hierbei als Zwischenproducte auftreten, zu ergründen. Da mehrere Versuche der Alkoholzersetzung in Gegenwart von verschiedenen Contactagentien erfolgten, musste auch ihr Einfluss auf die Ringspaltung erforscht werden. Schon früher sind die Versuche Tanatar's<sup>1)</sup> über die Umwandlung von Trimethylen in Propylen unter blosser Wärmeeinwirkung bestätigt worden. In der letzten Zeit hat Tanatar<sup>2)</sup> die Contactwirkung von Platinmohr auf feuchtes Trimethylen in einem zugeschmolzenen Glasrohr beim Erwärmen bis 100° und bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, wobei im Rohr Luft vorhanden war; die von ihm vorgenommenen Versuche zeigten, dass in beiden Fällen eine Contactisomerisation stattfindet. Es muss aber hierbei bemerkt werden, dass das Vorhandensein von Wasser in dem zugeschmolzenen Glasrohr anscheinend sehr wesentlich die Geschwindigkeit der Contactreaction beeinflusst.

Wir haben Versuche zur Umwandlung eines trocknen Trimethylens in Gegenwart von Platinmohr und geglühtem Aluminiumoxyd bei gewöhnlichem Druck vorgenommen.

Contactisomerisation des Trimethylens.

Trimethylen, erhalten nach der Methode von H. Gustavson, wurde durch Schütteln mit einer 2-procentigen Kaliumpermanganat-Lösung gereinigt. Das zuvor mit Calciumchlorid und Aetzkali getrocknete Gas wurde dann äusserst langsam durch ein kleines Rohr geleitet, welches Platinmohr oder Aluminiumoxyd enthielt und in einem kleinen Trockenschrank angebracht war.

Um das Quantum des sich bildenden Propylens festzustellen, brachte man ein gewisses Volumen Gas in einen graduirten Stöpsel-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. chim. phys. [7] 20, 27. — Ipatiew, diese Berichte 35, 1057 [1902].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 1902, 41, 735.

cylinder mit Kaliumpermanganat (in den Cylinder wurde ein Röhrchen mit festem Salz eingeführt) und nach der Volumenverringering konnte man die Quantität des Propylens bestimmen.

Contactagens: Platinmohr, nach dem Verfahren von Loewe<sup>1)</sup> präparirt. 700 ccm Gas wurden bei 200° in 1 Stunde und 30 Minuten durchgeleitet. Die Menge des sich bildenden Propylens betrug 4–5 pCt.

Contactagens: 2 g Platinmohr. 500 ccm Trimethylen wurden bei 315° in 1 Stunde und 45 Minuten durch das Rohr geleitet. Es bildeten sich 29 pCt. Propylen.

Contactagens: 3 g ausgeglühtes Aluminiumoxyd. 600 ccm Trimethylen, bei 370–385° in 1 Stunde und 45 Minuten durch das Rohr geleitet, ergaben ca. 20 pCt. Propylen.

Wenn man in das Rohr kein Contactagens einführt und das Gas bei 360–370° äusserst langsam (700 ccm in 3 Stunden 15 Minuten) passiren lässt, so zeigen die herausgenommenen Proben nur eine unbedeutende Bildung (1–2 pCt.) von Propylen.

Wenn man aber Trimethylen bei Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 350–360° durchleitet, so erhält man ungefähr 15 pCt. Propylen, wobei die Durchgangsgeschwindigkeit bedeutend kleiner ist.

Man kann somit auf Grund dieser Versuche mit Sicherheit den Einfluss der Contactagentien auf die Contactisomerisation des Trimethylens zu Propylen feststellen.

#### Contactisomerisation des *gem*-Dimethyltrimethylens.

*gem*-Dimethyltrimethylen wurde nach dem Verfahren von H. Gustavson und Fr. O. Popper<sup>2)</sup> aus Pentaglykolbromid mittels Zinkstaub und 75-procentigem Alkohol dargestellt; das Pentaglykol war nach dem Verfahren von Tollens und Apel<sup>3)</sup> synthetisirt worden. Das erhaltene Dimethyltrimethylen ging bei 21–22° völlig über, und entfärbte eine 1-procentige Kaliumpermanganat-Lösung nicht sofort. Das Gas wurde durch ein Glasrohr mit Aluminiumoxyd, das in einem kleinen Trockenkasten bis auf 340–345° erhitzt war, mit solcher Geschwindigkeit geleitet, dass 8 g Kohlenwasserstoff in 1 Stunde und 11 Minuten hindurchgingen. Es fand während des Versuchs keine Gasentwicklung statt. In der Vorlage sammelten sich 7.5 g Kohlenwasserstoff an, welcher während der Destillation bei 35° zu sieden anfang und bei 36–37° völlig übergang. Der Siedepunkt des erhaltenen Kohlenwasserstoffs, sowie auch seine Eigenschaft, sich unter Geknistern mit Brom zu verbinden und augenblicklich eine 1-procentige Kaliumpermanganat-Lösung zu entfärben, weisen darauf hin, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 289 [1890].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 458 [1898].

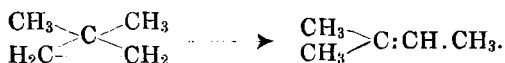
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 289 36.

es Trimethyläthylen ist. Um einen vollen Beweis der Constitution des erhaltenen Kohlenwasserstoffs zu liefern, haben wir mittels Amylnitrit und Salpetersäure das Nitrosat hergestellt, das einen Schmelzpunkt von  $97-98^{\circ}$  besass. Die Analyse des Productes bestätigte, dass Trimethyläthylennitrosat entstanden war.

$C_5H_{10}N_2O_4$ . Ber. N 17.28. Gef. N 17.33, 17.18.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach der Raoult'schen Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat erhielten wir die Zahl 143 statt der theoretischen 162.

Es geht also unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur eine Contactisomerisation des *gem*-Dimethyltrimethylens zu Trimethyläthylen vor:



Die Umwandlung dieses Kohlenwasserstoffs allein unter Wärmewirkung konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

7. Mai 1903.

### 355. W. Ipatiew und W. Leontowitsch: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

(Siebente Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Michailow'schen Artillerie-Akademie.]

(Eingegangen am 27. Mai 1903.)

#### Contactmetamerisationen.

Contactumwandelungen die unter der Mitwirkung von verschiedenen Contactagentien stattfinden, möchte ich als Contactisomerisationen bezeichnen, wenn sich hierbei die chemische Function der vorhandenen Stoffe nicht verändert; dagegen möchte ich für die diejenigen Contactumwandelungen, bei denen sich die chemischen Functionen verändern, die Bezeichnung Contactmetamerisationen in Vorschlag bringen.

Eine derartige Contactmetamerisation ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die Zersetzung der  $\alpha$ -Oxyde beginnt beim Durchleiten durch ein Glasrohr erst bei  $500^{\circ}$ , wobei dieselben zum Theil in Aldehyde und Ketone umgewandelt werden. Wenn man aber organische Oxyde durch ein Rohr leitet, in welchem sich als Contactagens Aluminiumoxyd befindet, so erleiden sie schon bei  $200-300^{\circ}$  eine Metamerisation in Aldehyde und Ketone.