

**474. Marie Dojarenko: Isomere Umwandlungen cyclischer Verbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren, I.: Isomerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe mit  $Al_2O_3$  als Katalysator<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie zu Moskau.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1926.)

Die schon vielfach theoretisch und auch experimentell behandelte Frage bezüglich der Isomerisation cyclischer Verbindungen, speziell der Kohlenwasserstoffe, darf im besonderen aus dem Grunde immer wieder unser Interesse in Anspruch nehmen, weil gerade dieses Forschungsgebiet hinsichtlich der Natur der Valenz und der chemischen Verwandtschaft wichtige Aufklärungen zu geben verspricht. Hierzu kommt noch, daß selbst schon die einfachen carbocyclischen Systeme einen integrierenden Bestandteil vieler Naturstoffe, z. B. der Terpene, bilden, und daß auch die Aufklärung der oft vieldeutigen Umwandlungen, welche diese eigenartigen, leicht ineinander übergehenden Stoffe erleiden, erst dann definitiv zu gelingen verspricht, wenn wir über die analogen Umwandlungen bei nicht so kompliziert gebauten Ringsystemen gründlich unterrichtet sein werden.

Die katalytischen Isomerisationen der cyclischen Verbindungen sind noch verhältnismäßig wenig erforscht. Da jedoch der größte Teil der Prozesse, welche sich in der lebenden Natur abspielen, einen katalytischen Charakter trägt, so war es interessant, die Umwandlungen einfacher cyclischer Verbindungen zu studieren und diese einigermaßen planmäßig unter gleichen Bedingungen dem Einfluß der Katalysatoren zu unterwerfen.

Die Untersuchungen, deren Resultate in dieser und einigen später folgenden Mitteilungen erörtert werden sollen, gehören diesem Gebiete an. Sie erstreckten sich nicht nur auf die Kohlenwasserstoffe, sondern auch auf Alkohole mit 3- und 4-gliedrigen Kohlenstoffringen. Als Katalysator diente in allen Fällen  $Al_2O_3$ , das als erster W. Ipatiew bei cyclischen Kohlenwasserstoffen angewandt hat<sup>2)</sup>. Weiterhin soll dann das Verhalten dieser Verbindungen auch zu anderen Katalysatoren erforscht werden.

### **Beschreibung der Versuche.**

Da es vor allem darauf ankam, miteinander vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden die einzelnen Reaktionen unter gleichen Verhältnissen durchgeführt.

In allen Fällen benutzte ich folgenden Apparat: Es wurde in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase (1 cm im Durchmesser) eine ungefähr 35 cm lange, nicht zu dicke Schicht  $Al_2O_3$  (10—12 g<sup>3)</sup>) ausgebreitet. Das eine Ende des Rohres wurde mit einem Würtzschens Kolben oder einem Gasometer (in letzterem Fall unter Zwischenschaltung eines Trockenapparates) verbunden, von welchem aus der zu isomerisierende Stoff zuströmte; an das andere Ende des Rohres schloß sich eine Vorlage an, hinter welcher sich ein Behälter befand, der zum Schutz gegen Einsaugen diente, und endlich ein Gasometer. Das Rohr wurde in einer eisernen Muffe erwärmt, deren Temperatur gleichzeitig mit 3 Thermometern (in der Mitte und an den Seiten) gemessen wurde.

<sup>1)</sup> Die Hauptresultate dieser Arbeit wurden vorgetragen auf dem Mendelejeffschen Kongreß, Moskau, September 1925.

<sup>2)</sup> W. Ipatiew: „Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken“ [1907].

<sup>3)</sup> Als solches diente in allen Fällen dasselbe, von Kahlbaum bezogene Präparat.

Da die Reaktion gewöhnlich kompliziert verlief und ein Gemisch von flüssigen und gasförmigen Verbindungen lieferte, verfuhr ich beim Trennen derselben immer auf dieselbe Art: Flüssige, leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe wurden einer Behandlung mit Brom unterworfen, bei welcher die Kohlenwasserstoff-Dämpfe langsam durch das Halogen hindurchstrichen.

Im allgemeinen wurden alle Verbindungen dem Einfluß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei nicht wesentlich schwankenden Temperaturen (zwischen  $350-400^\circ$ ) unterworfen; in den Fällen, in welchen genügende Mengen Ausgangsmaterial vorhanden waren, wurde jedoch auch der Einfluß des Katalysators bei verschiedenen Temperaturen (von  $250-430^\circ$ ) erforscht. Hierbei zeigte sich eine Abhängigkeit zwischen der Temperatur und dem Verlauf der Reaktion, gewöhnlich aber nur in einer Richtung.

### I. Methylen-cyclobutan, $\text{CH}_2\text{:C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ .

Mit dem Verhalten des Methylen-cyclobutans gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Erwärmen beschäftigten sich zuerst W. Ipatiew und Tichotsky<sup>4)</sup>, später O. Filipoff<sup>5)</sup>. Die ersteren erhielten aus dem Kohlenwasserstoff (Sdp.  $42^\circ$ ) unter dem Einfluß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $300^\circ$ , neben Kondensationsprodukten, einen Kohlenwasserstoff vom Sdp.  $39^\circ$ ; O. Filipoff dagegen fand, daß das Methylen-cyclobutan sich bei  $300^\circ$  in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fast ganz zu Methyl-cyclobuten isomerisiert.

Auf diese Neigung des Methylen-cyclobutans zum Übergang in Methyl-cyclobuten unter dem Einfluß verschiedener Stoffe (Schwefelsäure, Alkalien, geringe Mengen Bromwasserstoff) hat schon im Jahre 1901 G. G. Gustavson<sup>6)</sup> hingewiesen. Später fanden dann N. Zelinsky und B. Stscherbak<sup>7)</sup>, daß auch beim Erwärmen mit Natrium auf  $180-185^\circ$  die gleiche Umwandlung eintritt. Das Verhalten des Methylen-cyclobutans zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen über  $300^\circ$  ist dagegen bis jetzt noch nicht studiert worden, es ist jedoch von großem Interesse, besonders in Verbindung mit dem Verhalten des Methyl-cyclobutanols zu diesem Katalysator; denn der Alkohol gibt bei der Dehydratation in Anwesenheit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter  $400^\circ$  eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, deren Hauptbestandteil Isopren ist. Da nun bei der Dehydratation des Methyl-cyclobutanols unter normalen Verhältnissen sich Methylen-cyclobutan und Methyl-cyclobuten bilden müssen, und da Methylen-cyclobutan, wie die oben angeführten Versuche zeigen, sich sogar schon bei niedrigerer Temperatur zu Methyl-cyclobuten isomerisiert, so war es interessant, das Verhalten des Methylen-cyclobutans zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei höheren Temperaturen zu erforschen.

Das Methylen-cyclobutan wurde auf die gewöhnliche Art nach G. G. Gustavson aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits dargestellt und von beigemengtem Methyl-cyclobuten durch sorgfältiges Fraktionieren befreit<sup>8)</sup>. Der Kohlenwasserstoff, der dann unter  $740$  mm Druck bei  $40-41.5^\circ$

<sup>4)</sup> Ж. 36, 760 [1904].

<sup>5)</sup> O. Filipoff: „Bau der Kohlenwasserstoffe von G. G. Gustavson, gewonnen aus Pentaerythrit“, S. 68 [1914].

<sup>6)</sup> Brief von G. G. Gustavson an N. J. Demjanow vom 30. Oktober 1901.

<sup>7)</sup> N. Zelinsky und B. Stscherbak, Ж. 45, 379 [1913].

<sup>8)</sup> N. J. Demjanow und M. N. Dojarenko, Ann. d. Moskauer Landwirtschaftl. Instituts 1919, 11.

siedete, wurde bei 395—430° allmählich durch das Rohr mit  $Al_2O_3$  hindurchgeleitet, wobei das letztere seine Färbung im allgemeinen nur wenig (in hellbraun) veränderte und nur am vorderen Ende des Rohres eine dunklere Färbung annahm.

Die Bedingungen der einzelnen Versuche und deren Resultate sind in folgender Tabelle (I) angeführt.

Tabelle I.

Vers.- Nr.	Menge des Methylen- cyclobutans  g	Versuchs- Temperatur  (°)	Versuchs- Dauer	Flüssig. Reaktionsprodukt		Gas- förmiges Produkt  ccm
				Leichtflüssig. Kohlen- wasserstoff  g	Polymeri- sations- produkt  g	
I	7.5	410—430	30 Min.	4.5	2.1	540
II	13.5	395—405	45 „	9.4	2.2	235
III	7.5	400—405	45 „	5.2	1	160

Gasförmige Produkte bildeten sich bei diesen Versuchen mithin nur wenig, doch vergrößerte sich ihre Menge, wie sich erwarten ließ, bei höherer Temperatur. Die Untersuchung des bei 410—430° erhaltenen Gasgemisches zeigte, daß ungefähr  $\frac{1}{3}$  desselben von Brom absorbiert wird. Da die Hauptmenge des Bromids unter 741 mm Druck bei 141—152° siedete und folgende Eigenschaften besaß:  $d_4^{25} = 1.87$ ,  $n_D^{25} = 1.515$ , so scheint nur ein sehr geringer Prozentsatz des Methylen-cyclobutans unter den erwähnten Bedingungen einen tiefer greifenden Zerfall des Moleküls zu erleiden.

Das flüssige Reaktionsprodukt war grün, hin und wieder auch gelb, gefärbt und besaß einen Terpentin- bzw. Naphtha-Geruch. Es stellte ein Gemisch von leicht flüchtigen und schwer siedenden Stoffen (Polymeren) dar. Temperatur-Erhöhung während des Versuches beeinflusste die Natur des flüssigen Produktes auf Kosten einer Vergrößerung der Quantität der Polymeren. Bei 410—430° polymerisierten sich ungefähr 28% des Ausgangsmaterials.

Das mit  $CaCl_2$  getrocknete, leicht flüchtige Produkt ging bei der ersten Destillation hauptsächlich zwischen 31—39° über.

## Versuch I und II.

Druck 735 mm  
 bis 31°: ca. 1 g  
 31—36°: 8 g  
 36—39°: 1.5 g

## Versuch III.

Druck 739 mm  
 bei ca. 31°: erster Tropfen  
 bei 31—35.5°: Hauptmenge } ca. 4.5 g  
 bei 35.5—37°: nur wenig }

Die weit auseinander liegenden Siedetemperaturen der erhaltenen Produkte weisen deutlich auf eine Veränderung des Ausgangsmaterials unter Bildung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen hin. Mit Rücksicht auf die Resultate, welche von anderen Forschern bei niedrigeren Temperaturen erhalten worden sind, ließ sich erwarten, daß auch hier als Hauptbestandteil Methyl-cyclobuten, das bei 37.5° siedet<sup>9)</sup>, vorlag; von den nicht cyclischen Kohlenwasserstoffen der Formel  $C_5H_8$  konnten nur Isopropyl-acetylen und

<sup>9)</sup> G. G. Gustavson, Ann. d. Ksl. Akad. d. Wiss. 5, 247 [1896]; O. Filipoff, ibid. S. 63.

Isopren die Erniedrigung der Siedetemperatur hervorrufen. Der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff gab mit ammoniakalischer  $\text{CuCl}$ -Lösung keinen gelben Niederschlag. Er war gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr empfindlich und zeigte auch im übrigen die für Isopren charakteristischen Eigenschaften.

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff.

Bei einer Temperatur von  $10-20^\circ$  ließ man den Kohlenwasserstoff langsam durch Brom streichen; die Geschwindigkeit wurde durch die Intensität des Luft-Stromes und durch leichtes Erwärmen reguliert (Wasserbad von  $27-29^\circ$ ).

Tabelle II.

Vers.- Nr.	Gewicht des Kohlen- wasserstoffs g	Siede- temperatur ( $^\circ$ )	Versuchs- dauer	Luft- volumen	Bromid (ausgewaschen)	
					Gewicht g	Volumen ccm
I	6.5	31—36	3.5 Stdn.	11	29	13.3
II	6.8	29—37	4.5 „	11	28.6	13.2

Während der Reaktion entwickelte sich  $\text{HBr}$ . Die wäßrige Schicht des Versuches I (nach Austreibung des Broms durch Kochen) enthielt 2.5 g  $\text{HBr}$ .

Beim Destillieren des mit  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Bromids zeigte sich: 1. daß die Resultate in beiden Fällen sehr ähnliche waren, 2. daß das Bromid eine komplizierte Mischung darstellte.

Destillation der Bromide.

Versuch I			Versuch II		
Druck mm	Siedetemp. ( $^\circ$ )	Gew. des Bromids g	Druck mm	Siedetemp. ( $^\circ$ )	Gew. des Bromids g
13.5—14.5	58—140 (hauptsächl. bei $65-80^\circ$ )	9.8	11.5	55—140	10.5
10.5—11.5	140—165 (hauptsächl. bei $150-162^\circ$ )	13	11—11.5	140—167	11
10.5	170—185	geringe Frakt.	—	—	—
geringer Rest			ziemlich großer Rest		

Die bei ähnlichen Temperaturen siedenden Fraktionen wurden vereinigt und aus ihnen durch mehrmaliges Fraktionieren schließlich folgende Produkte abgeschieden:

Vers.- Nr.	Druck mm	Siedepunkt ( $^\circ$ )	Gewicht des Bromids
I	14.5	55—57	ca. 2 g
II	14—13	57—62	8 „
III	13.5—13	62—67	ca. 1.5 „
IV	12.5	104—109	ca. 3 „
V	12—13.5	153—162 (hauptsächl. bei $156-160^\circ$ )	18 „
VI	9.5—10.5	180—185 (hauptsächl. bei $182-185^\circ$ )	9 „

Sämtliche Bromide wurden untersucht. Die ersten drei sind Dibromide, IV ist ein Tribromid, V ein Tetrabromid und VI ein Pentabromid. Die Dibromide besaßen den Geruch der gesättigten Dibromide; sie wirkten auf  $\text{KMnO}_4$  nicht ein und entfärbten auch Brom nicht. Ihre physikalischen Eigenschaften waren folgende:

Di-bromid	Spez. Gew.	Brechungsindex	Mol.-Refrakt. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$		Brom-Gehalt in %	
			gef.	ber.	gef.	ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$
I	$d_4^{25} = 1.7022$	$n_D^{25} = 1.508$	40.26	} 40.82	—	—
II	$d_4^{25} = 1.7018$	$n_D^{25} = 1.511$	40.47		70.22	69.52
III	$d_4^{21.5} = 1.7249$	$n_D^{21.5} = 1.5178$	—	—	—	—

Gewicht des Bromids: I 0.8736 g, II 4.2709 g, III 0.8852 g. — Gewicht des Wassers: I 0.5132 g, II 2.5096 g, III 0.5132 g. — Bromid II: 0.1817 g Sbst.: 0.3000 g AgBr.

Die Eigenschaften der ersten beiden Bromide sind fast die gleichen, was auf ihre Identität hinweist. Ähnliche Eigenschaften besitzt unter den Bromiden  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , besonders die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$  (Sdp.<sub>14</sub> 57<sup>0</sup><sup>10</sup>);  $d^0 = 1.7005$ <sup>11</sup>). Etwas andere Eigenschaften zeigt das Dibromid III, was auf die Beimischung eines cyclischen Bromids  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$ , und zwar wahrscheinlich von Methyl-cyclobuten-dibromid, zurückzuführen ist. Da die physikalischen Eigenschaften dieses Bromids in der Literatur nicht angeführt sind, so habe ich dasselbe dargestellt und untersucht.

Das Methyl-cyclobuten (2.5 g) vom Sdp.<sub>740</sub> 36–38<sup>0</sup><sup>12</sup>) wurde dem Einfluß von Brom unter den oben beschriebenen Bedingungen unterworfen. Nach der gewöhnlichen Behandlung wurden 6.7 g (3.5 ccm) ganz farbloses Bromid erhalten. Während der Reaktion entwich ungefähr 1 g HBr, so daß außer der Vereinigung mit Brom auch eine Bromierung stattgefunden haben muß. Das mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Bromid siedete unter 14 mm Druck in weiten Grenzen (30–155<sup>0</sup>), doch ging die Hauptmenge (4.5 g) bei 65–130<sup>0</sup> über. Aus der erhaltenen Mischung wurden durch fraktionierte Destillation isoliert: Ein Dibromid von campher-artigem Geruch und dem Sdp.<sub>13.5</sub> 72–75<sup>0</sup>, ferner ein Tribromid als dickes, farbloses Öl vom Sdp.<sub>13.5</sub> 108–112<sup>0</sup>.

Das Dibromid besitzt folgende Eigenschaften:

$d_4^{17.5} = 1.771$ ,  $d_4^{25} = 1.759$ ;  $n_D^{17.5} = 1.5254$ ; Mol.-Refr. ber. 38.62, gef. 39.46 (Exaltat. 0.84). — Gewicht des Bromids: bei 17.5<sup>0</sup> 0.9087 g, bei 25<sup>0</sup> 0.9027 g, Gewicht des Wassers bei 4<sup>0</sup> 0.5132 g.

0.2199 g Sbst.: 0.3620 g AgBr. — 0.2212 g Sbst.: 0.3637 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$ . Ber. Br 70.13. Gef. Br 70.05, 69.95.

Die Eigenschaften anderer bekannter cyclischer Dibromide  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$  sind die folgenden:

<sup>10</sup>) Blaise, Courtot, Bl. [3] 35, 583.

<sup>11</sup>) W. Ipatiew, Ж. 27, 357.

<sup>12</sup>) Methyl-cyclobuten wurde aus  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CJ}\cdot\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  dargestellt.

Dibromid	Sdp. (°)	Druck mm	Spez. Gew.	Brech.-Index	Mol.-Refrakt.		Autor
					gef.	ber.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	78	14	$d_4^{17} = 1.799$	$n_D^{18} = 1.53353$	39.47	38.62	Filipoff <sup>13)</sup>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 > \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	86	21—22	$d_4^{10} = 1.825$	$n_D^{10} = 1.54447$	39.47	38.62	Demjanow und Doja- renko <sup>14)</sup>

Die physikalischen Eigenschaften des obigen Dibromids stehen demnach, wie zu erwarten war, denen des Methylen-cyclobutan-dibromids ziemlich nahe. Aus den physikalischen Eigenschaften dieses Dibromids und der Fraktion III, sowie aus dem spez. Gew. der Dibromide  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$  ist zu schließen, daß das Dibromid vom Sdp.<sub>13.5</sub> 62—67° nicht mehr als 50% Methyl-cyclobuten-dibromid enthält.

Die von mir aus den Isomerisations-Produkten des Methylen-cyclobutans gewonnenen Bromide unterschieden sich mithin scharf von den cyclischen mit einem 4- oder auch 3-gliedrigem Ringsystem. In der Hauptmasse sind sie Derivate anderer Kohlenwasserstoffe: in ihrer Zusammensetzung und besonders auch in ihren physikalischen Eigenschaften nähern sie sich den gesättigten Bromiden  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ .

Das Bromid IV (Sdp.<sub>12.5</sub> 104—109°, in der Hauptsache 107—109°) ist ein dickflüssiges, farbloses Öl von folgenden Eigenschaften:

Gewicht des Bromids: bei 0° 1.0710 g, bei 17.5° 1.0569 g; Gewicht des Wassers bei 4° 0.5132 g. —  $d_4^0 = 2.0870$ ,  $d_4^{17.5} = 2.0594$ ;  $n_D^{17.5} = 1.561$ ; Mol.-Refr. ber. 48.58, gef. 48.56.

0.2003 g Sbst.: 0.3619 g AgBr. —  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_3$ . Ber. Br 77.63. Gef. Br 76.88.

Dies alles weist darauf hin, daß das untersuchte Produkt ein Tribromid ist, und zwar scheinbar ein gesättigtes. Leider sind nun die Tribromide mit 5 C-Atomen bisher überhaupt sehr wenig erforscht, doch haben Hell und Wiedermann<sup>15)</sup> aus Amylen<sup>16)</sup> ein Tribromid vom Sdp.<sub>12</sub> 106° dargestellt, das sich in seinen Eigenschaften meinen Resultaten nähert.

Auch das Bromid V (Sdp.<sub>12-13.5</sub> 153—160°, in der Hauptsache 156—160°) ist eine dicke, fast farblose Flüssigkeit; es besitzt einen schwachen Geruch und erweist sich bei näherer Untersuchung als Isopren-tetrabromid.

0.2093 g Sbst.: 0.4050 g AgBr. — 0.2428 g Sbst.: 0.4686 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ . Ber. Br 82.45. Gef. Br 82.32, 82.13.

Gewicht des Bromids bei 0° 2.4597 g, bei 21° 2.4256 g; Gewicht des Wassers bei 4° 1.0145 g. —  $d_4^0 = 2.4245$ ,  $d_4^{21} = 2.3910$ ;  $n_D^{21} = 1.6067$ ; Mol.-Refr. ber. 56.35, gef. 55.95.

Das Isopren-tetrabromid wurde von Mokiewsky<sup>17)</sup> bei der Einwirkung von Brom auf Isopren-dibromid erhalten, wobei er die Entwicklung einer großen Menge HBr beobachtete. Außer dem Tetrabromid (Sdp.<sub>12</sub>

<sup>13)</sup> O. Filipoff, l. c. S. 28.

<sup>14)</sup> N. J. Demjanow und Marie Dojarenko, B. 55, 2722 [1922].

<sup>15)</sup> Hell, Wiedermann, B. 24, 221 [1891].

<sup>16)</sup> Die Einwirkung des Broms vollzog sich unter Erwärmen.

<sup>17)</sup> W. Mokiewsky, Ж. 30, II 896 [1898].

155—160°) bildete sich hierbei noch eine Verbindung mit höherem Siedepunkt, welche er nicht näher untersuchte.

Das Bromid VI (Sdp.<sub>9.5–10</sub> 182—185°), eine sehr dicke Flüssigkeit, erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Pentabromid von folgenden Eigenschaften:

Gewicht des Bromids: bei 13° 2.7046 g. bei 23.5° 2.6922 g; Gewicht des Wassers bei 4° 1.0145 g. —  $d_4^{19} = 2.6659$ ,  $d_4^{23.5} = 2.6537$ ;  $n_D^{15} = 1.6387$ ,  $n_D^{23.5} = 1.6353$ ; Mol.-Refr. ber. 64.11, gef. 63.02 (bei 23.5°).

0.2722 g Sbst.: 0.5467 g AgBr. — 0.2584 g Sbst.: 0.5198 g AgBr.  
C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>5</sub>. Ber. Br 85.63. Gef. Br 85.49, 85.60.

Es ist möglich, daß die etwas zu kleine Mol.-Refrakt. in Beziehung zu dem größeren Brom-Gehalt in dem Pentabromid steht. Beim Isopren-tetrabromid stieß ich ebenfalls auf eine etwas zu geringe Mol.-Refrakt., jedoch ist die Abweichung vom theoretischen Wert dort geringer, was man unter der Voraussetzung erwarten konnte, daß die Atomrefraktion des Broms mit einer Vergrößerung der Atomanzahl in den Molekülen abnimmt.

Im Zusammenhange damit, daß Mokiewsky auch die Bildung von Produkten mit hoher Siedetemperatur bei der Einwirkung von Brom auf Isopren-dibromid beobachtete, läßt sich schließen, daß das von mir erhaltene Pentabromid ein Derivat des Isoprens ist. Die Frage bezügl. seiner Konstitution kann bislang nur vermutungsweise gelöst werden: Das Isopren-tetrabromid, CH<sub>2</sub>Br.CBr(CH<sub>3</sub>).CHBr.CH<sub>2</sub>Br, besitzt nur ein wasserstoffarmes C-Atom, dessen H leicht durch Brom substituiert werden könnte; hieraus ergibt sich als wahrscheinliche Strukturformel des Pentabromids CH<sub>2</sub>Br.CBr(CH<sub>3</sub>).CBr<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Br.

Einwirkung von Zinkstaub auf das Dibromid und Tetrabromid.

Um endgültig die Natur der Dibromide, wie auch des Tetrabromids festzustellen, habe ich sie der Einwirkung von Zinkstaub in 70-proz. Alkohol unterworfen.

Dibromid: Als ungefähr 10 g Dibromid (Sdp.<sub>13–14</sub> 55—62°) langsam zugegossen wurden, verlief die Reaktion bei 72—74° gleichmäßig, wenn auch ziemlich energisch. Man erhielt nach dem Waschen mit verd. CaCl<sub>2</sub>-Lösung und Wasser etwa 2.5 g Kohlenwasserstoff. Die Destillation des mit CaCl<sub>2</sub> getrockneten Produktes bei 760 mm ergab Folgendes:

I. Frakt. 25—34.5°: nicht groß. — II. Frakt. 35—38°: größer.

Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei 0° 0.1497 g, bei 12° 0.1478 g; Gew. des Wassers bei 0° 0.2233 g. — I:  $d_0^0 = 0.6704$ ,  $d_0^{12} = 0.6620$ ;  $n_D^{12} = 1.3862$ . C<sub>5</sub>H<sub>10</sub><sup>12</sup>. Mol.-Refr. ber. 24.82, gef. 24.87.

Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei 0° 0.3515 g, bei 13° 0.3448 g; Gewicht des Wassers bei 4° 0.5132 g. — II:  $d_4^0 = 0.6849$ ,  $d_4^{13} = 0.6718$ ;  $n_D^{13} = 1.3910$ . C<sub>5</sub>H<sub>10</sub><sup>13</sup>. Mol.-Refr. ber. 24.82, gef. 24.78.

In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die erhaltenen Kohlenwasserstoffe ziemlich stark von den Kohlenwasserstoffen C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> mit 4-gliedrigem Ringsystem, stimmen aber fast überein mit den Eigenschaften einiger Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> der Äthylen-Reihe:

Kohlenwasserstoff	Sdp. (°)	Druck mm	Spez. Gew.	Brech.-Index
Methylen-cyclobutan („Vinyl-trimethylen“) .....	40	—	$d_4^{18} = 0.7237$	$n_D^{18.5} = 1.41255^{16)}$
Methyl-cyclobuten („Äthyliden-trimethylen“) .....	37.5	—	$d_4^{16} = 0.7052$	$n_D^{18} = 1.40255^{18)}$
Trimethyl-äthylen .....	36.8	752.7	—	— <sup>20)</sup>
„	—	—	$d^{13.1} = 0.6678$	$n_\alpha^{13.1} = 1.38837^{21)}$
Methyl-äthyl-äthylen ( <i>unsymm.</i> )	31—32	—	$d^0 = 0.670$	— <sup>22)</sup>
„	31—33	—	$d_0^0 = 0.6668$	$n_D^{16} = 1.378$ <sup>23)</sup>

Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs, welcher in größerer Menge erhalten wurde (Sdp.<sub>760</sub> 35—38°), nähern sich mithin sehr den von Eijkman für das Trimethyl-äthylen angegebenen, während die tiefer siedende Fraktion dem *unsymm.* Methyl-äthyl-äthylen ähnlich ist. Hiernach darf die Frage bezügl. der Natur der Dibromide für völlig gelöst gelten: Es handelt sich um das Dibromid des Trimethyl-äthylens, dem das Dibromid des *unsymm.* Methyl-äthyl-äthylens beigemischt ist.

Als das Tetrabromid der Einwirkung des Zinkstaubs unter den gewöhnlichen Bedingungen in 70-proz. Äthylalkohol unterworfen wurde, verlief bei langsamem Zugießen des Tetrabromids die Reaktion leicht bei 62°. Aus 17 g Bromid wurden nach dem Waschen mit verd. CaCl<sub>2</sub>-Lösung und Wasser ungefähr 3.4 ccm Kohlenwasserstoff erhalten; die Destillation zeigte, daß derselbe ganz einheitlich war: Sdp.<sub>760</sub> 33—34.2°. Eine geringe Menge Schwefelsäure rief unter Verdickung und Dunkelfärbung eine rasche Polymerisation des Kohlenwasserstoffs hervor.

Der gut getrocknete Kohlenwasserstoff wurde noch einmal destilliert:

Druck: 744.5 mm, bei 33°: erster Tropfen, bei 33.2—33.5°: die ganze Menge.

Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei 0° 0.7087 g, bei 12° 0.6952 g; Gewicht des Wassers bei 4° 1.0145 g. —  $d_4^0 = 0.6984$ ,  $d_4^{12} = 0.6853$ ;  $n_D^{12} = 1.4225$ . — C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>  $\frac{1}{2}$ . Mol.-Refr. ber. 24.35, gef. 25.27; Exaltat. 0.92 (konjugiert. Doppelbindung).

Mokiewsky<sup>24)</sup> gibt für Isopren, das er durch Einwirkung von Zinkstaub auf Isopren-dibromid gewonnen hatte, an: Sdp. 33.5°,  $d_0^0 = 0.6989$ ,  $d_0^{10} = 0.6794$ ; durch diese Zahlen ist die Identität des von mir erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit Isopren erwiesen.

Eine geringere Exaltation des Isoprens im Vergleich mit derjenigen des Piperylens (1.584)<sup>25)</sup> stimmt völlig überein mit der von Auwers und Eisenlohr festgestellten Gesetzmäßigkeit, die lautet: „treten Seitenketten an die zentralen Kohlenstoff-Atome eines konjugierten Systems —C=C—C=C—, so wird dessen optische Wirksamkeit herabgesetzt.“ Dies gilt aber auch für die Versuchsdaten in Bezug auf die nächsten Homologen dieser Kohlenwasserstoffe, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

<sup>15)</sup> G. G. Gustavson, J. pr. [2] 54, 98.      <sup>19)</sup> G. G. Gustavson, ibid. S. 105.

<sup>20)</sup> Beilstein, 3. Aufl.      <sup>24)</sup> Eijkman, C. 1907, II 1210.

<sup>22)</sup> Le Bel, Bl. [2] 25, 546.      <sup>23)</sup> Walker, Wood, Soc. 89, 603.

<sup>24)</sup> W. Mokiewsky, Ж. 30, II 895 [1898].

$C_5H_8 \left[ \frac{1}{2} \right]$	Exaltat. für D	$C_6H_{10} \left[ \frac{1}{2} \right]^{26)}$	Exaltat. für D
$CH_3 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H_2$	+ 1.58	$CH_3 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H_3$	+ 1.71
$CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H_2$	+ 0.92	$CH_3 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot \overset{\cdot}{C}H_2$	+ 0.82
$CH_3$		$H_3C \cdot CH_3$	

Auf diese Weise ist die Isomerisation des Methylen-cyclobutans zu Isopren bewiesen. Die Kohlenwasserstoffe  $C_5H_{10}$  können sich aus Isopren auf zweierlei Art bilden: 1. durch Hydrogenisation, 2. aus den diesen Kohlenwasserstoffen entsprechenden Dibromiden, die bei der Einwirkung von Brom auf Isopren (auf Kosten des sich während der Reaktion abscheidenden HBr) entstehen.

#### Die Polymeren.

Die Polymeren, welche sich bei 395—405° bildeten, besaßen eine olivgrüne Färbung, die bei 420—430° entstehenden eine orange gelbe. Der Geruch erinnerte in beiden Fällen gleichzeitig an Terpentin und Naphtha. Beim Stehen in geschlossenen Gefäßen veränderten sich die Polymeren, ihre Färbung wurde braun gelb, und bei längerem Aufbewahren trat eine starke Verdickung ein. Solche verdickten Polymeren (etwa 5 g) wurden unter vermindertem Druck destilliert<sup>27)</sup>:

Druck 13.5—15 mm, Sdp. 60—100° (hauptsächlich um 70°): 2 g; Sdp. 100—125°: nicht viel; Rest: etwa 2 g.

Dieser Rest bildete ein rotbraunes, sehr dickes, bei Zimmer-Temperatur fast nicht mehr flüssiges, kautschuk-artiges Produkt.

Bei der zweiten Destillation wurde aus dem Anteil, welcher bis 100° übergegangen war, eine Fraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 68—75° ausgeschieden. Dieser Stoff (etwa 1.5 g) besaß einen angenehmen Terpen-Geruch, welcher an Cymol erinnerte. Bei näherer Untersuchung erwies sich die Substanz als noch feucht. Nach sorgfältigem Trocknen mit  $CaCl_2$  und Destillieren über Natrium erschien der Kohlenwasserstoff ganz farblos und besaß nunmehr folgende Eigenschaften: Sdp.<sub>733</sub> 171—175°.

Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei 12.5° 0.1935 g, Gewicht des Wassers bei 0° 0.2233 g. —  $d_0^{12.5} = 0.8665$ ;  $n_D^{12.5} = 1.4930$ ;  $C_{10}H_{14} \left[ \frac{1}{3} \right]$ . Mol.-Refr. ber. 44.78, gef. 44.97:

0.1011 g Sbst.: 0.3306 g  $CO_2$ , 0.0987 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}$ . Ber. C 89.47, H 10.53. Gef. C 89.22, H 10.84.

*p*-Cymol besitzt folgende Eigenschaften: Sdp. 176—176.6°,  $d^{20} = 0.8575$ ,  $n_D^{20} = 1.4908$ <sup>28)</sup>. Aus alledem ist zu schließen, daß der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff *p*-Cymol ist.

Auch die Einwirkung von Brom auf den von mir erhaltenen Kohlenwasserstoff und auf Cymol verlief ganz ähnlich. In beiden Fällen bildete sich ein Gemisch von flüssigem und festem Bromid. Das letztere schied sich aus Alkohol in feinen Nadeln (Schmp. etwa 200°) ab.

Da sich Isopren verhältnismäßig leicht zu Dipenten<sup>29)</sup> polymerisiert und letzteres eine große Neigung zum Übergang in Cymol<sup>30)</sup> aufweist, so läßt sich auch im vorliegenden Fall die Bildung des *p*-Cymols entweder

<sup>26)</sup> N. J. Demjanow und Marie Dojarenko, B. 55, 2726 [1922].

<sup>27)</sup> F. Henrich, Theorien d. Organ. Chemie, S. 277.

<sup>28)</sup> Die Polymeren wurden erst einige Monate nach ihrer Gewinnung untersucht.

<sup>29)</sup> A. 227, 295. <sup>30)</sup> A. 225, 311—312.

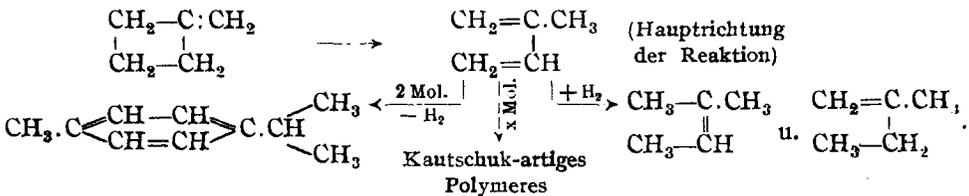
<sup>30)</sup> A. Schorger, Ber. von Schimmel & Co., April/Okt. 1918, 136.

vom Dipenten aus, welches dann als ein Polymerisationsprodukt des Isoprens anzusehen wäre, oder unmittelbar vom Isopren aus deuten.

Auf diese Weise ist mithin festgestellt worden, daß Methylen-cyclobutan sich während der Reaktion zu Cymol polymerisierte. Was die kautschukartigen Polymeren anbetrifft, so dürfte es sich möglicherweise um Polymerisationsprodukte des Isoprens  $[C_5H_8]_n$  handeln.

### Schlußfolgerungen.

Das Methylen-cyclobutan erleidet in Anwesenheit von  $Al_2O_3$  bei 400–430° verschiedene Umwandlungen, wobei sich gleichzeitig mehrere Prozesse abspielen: Isomerisation, Dehydrogenisation, Polymerisation und Hydrogenisation. Da das *p*-Cymol, das kautschuk-artige Polymere und die Kohlenstoffwasserstoffe  $C_5H_{10}$  sich aus Isopren bilden können, so muß angenommen werden, daß die Reaktion in der Hauptsache eine Isomerisation des Methylen-cyclobutans zu Isopren ist. Als Resultat der Dehydrogenisation und Polymerisation des Isoprens bildet sich *p*-Cymol; ausschließlich durch Polymerisation entsteht das kautschuk-artige Polymere; die Hydrogenisation des Isoprens führt zum Trimethyl-äthylen und Methyl-äthyl-äthylen. Alle diese Prozesse sind aber Nebenreaktionen und haben nur eine untergeordnete Bedeutung.



### II. Methyl-cyclopropan, $CH_3 \cdot CH \begin{array}{l} \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{array}$ .

Das Verhalten der Kohlenwasserstoffe mit 4-gliedrigem Ringsystem gegen  $Al_2O_3$  beim Erhitzen bis auf 330° weist auf eine verhältnismäßige Festigkeit des Tetramethylen-Ringes hin. Unter diesen Bedingungen verändern sich Methyl-cyclobutan und Methyl-cyclobuten gar nicht<sup>31)</sup>, während Methylen-cyclobutan sich zu Methyl-cyclobuten isomerisiert<sup>32)</sup>.

Nicht ganz dasselbe macht sich bei den Kohlenwasserstoffen mit 3-gliedrigem Ringsystem bemerkbar. In Gegenwart von  $Al_2O_3$  isomerisieren sich diese Kohlenwasserstoffe nahe bei den oben angeführten Temperaturen mehr oder weniger zu Kohlenwasserstoffen mit offener Kette, was auf eine geringere Festigkeit des Trimethylen-Ringes im Vergleich mit dem Tetramethylen-Ring hinweist. Wie aus den weiter unten angeführten Tatsachen hervorgeht, isomerisieren sich alkyl-substituierte Cyclopropane besonders leicht, was einen schon im Jahre 1895 von N. J. Demjanow<sup>33)</sup> ausgesprochenen Gedanken über die relative Festigkeit des Cyclopropan („Trimethylens“) und seiner Homologen bestätigt.

<sup>31)</sup> O. Filipoff, l. c. S. 61 und 67.

<sup>32)</sup> W. Ipatiew und N. Ticholsky, *Ж.* **36**, 760 [1904]; O. Filipoff, l. c. S. 68.

<sup>33)</sup> N. Demjanow: „Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tri-, Tetra- und Pentamethylenamin“, S. 64 und 78 [1895]; N. Demjanow, *B.* **28**, 21 [1895].

Mit dem Verhalten des „Trimethylens“ zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  haben sich bereits W. N. Ipatiew und W. Huhn<sup>84)</sup> beschäftigt, die fanden, daß es sich hierbei teilweise zu Propylen isomerisiert. Bei  $350-360^\circ$  bilden sich an 15% Propylen, und bei weiterer Temperatur-Erhöhung wächst die Propylen-Menge noch. Außerdem zeigten sie<sup>85)</sup>, daß *gem.*-Dimethyl-trimethylen sich bei  $340-350^\circ$  fast gänzlich in Trimethyl-äthylen umwandelt. Ferner unterwarf N. Rosanoff<sup>86)</sup> das Äthyl-trimethylen dem Einfluß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und stellte bei  $300-310^\circ$  eine Isomerisation desselben zu Methyl-äthyl-äthylen fest. In der Reihe: Trimethylen, Methyl-trimethylen, *gem.*-Dimethyl-trimethylen fehlten bis jetzt noch die entsprechenden Beobachtungen über das Verhalten des Methyl-trimethylens zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; es erschien mir deshalb interessant, auch diesen Kohlenwasserstoff dem Einfluß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei ungefähr derselben Temperatur (ca.  $350^\circ$ ) zu unterwerfen.

Das Methyl-trimethylen wurde von mir aus dem Dibromid  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$  (Sdp.<sub>760</sub>  $172-173.5^\circ$ ), das aus dem entsprechenden Glykol gewonnen war, in der üblichen Weise dargestellt<sup>87)</sup>. Das Bromid wurde in kleinen Mengen (10–13 g) dem Einfluß von Zinkstaub unter den Bedingungen, welche von N. J. Demjanow<sup>88)</sup> schon beschrieben sind, unterworfen. Das auf diese Weise erhaltene Methyl-trimethylen enthält immer geringe Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, von welchen es nur durch sorgfältige Behandlung mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung befreit werden kann. Das auf diese Weise gereinigte Methyl-trimethylen wurde zunächst durch ein Röhrchen mit  $\text{CaCl}_2$  und dann durch ein erwärmtes Rohr mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geleitet. Die Vorlage wurde mit Schneewasser gekühlt.

Vers.- Nr.	Volumen des Methyl- trimethylens ccm	Versuchs- Temperatur ( $^\circ$ )	Versuchs-Dauer	Gasförmige Produkte ccm	Flüssige Produkte g
I	ca. 2000	340–356	1 Stde. 20 Min.	ca. 1200 <sup>89)</sup>	0.5
II	„ 2500	340–355	3 Stdn. —	„ 1350	1.5
III	„ 2450	350–358	3 Stdn. 20 Min.	„ 1280	1.2
IV	„ 2240	350–360	3 Stdn. 20 Min.	„ 1270	I

Im ganzen stellte ich 4 Versuche dieser Art an, wobei ich bei jedem einzelnen 20–25 g Bromid verwendete, die ungefähr 2000–2500 ccm Methyl-trimethylen entsprechen. Die Versuchs-Temperatur schwankte zwischen  $340-360^\circ$ . Im allgemeinen wurde der Kohlenwasserstoff langsam und nur im ersten Falle etwas rascher durch den Apparat hindurchgeleitet. Das Volumen des Gases wurde beim Passieren des Rohres immer geringer; es bildete sich ein flüssiges Reaktionsprodukt, welches sich in der Vorlage in Form einer ganz farblosen, durchsichtigen und sehr beweglichen Flüssig-

<sup>84)</sup> W. Ipatiew: „Katalyt. Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken“, S. 52 [1907]; W. Ipatiew und W. Huhn, *HK.* **35**, 603.

<sup>85)</sup> W. Ipatiew, *ibid.* S. 54; W. Ipatiew und W. Huhn, *ibid.*

<sup>86)</sup> N. Rosanoff: „Untersuchungen über die Isomerisation der cyclischen Verbindungen“, S. 67 [1916].

<sup>87)</sup> N. J. Demjanow: „Über die Einwirkung der salpetrig. Säure .... und über Methyl-trimethylen“, S. 52 [1895].

<sup>88)</sup> N. J. Demjanow, *ibid.* S. 54.

keit ansammelte. In allen Fällen ergaben sich sehr ähnliche Resultate, wie aus der Tabelle auf S. 2943 ersichtlich ist.

Die gasförmigen Produkte verhielten sich schon gegen  $\text{KMnO}_4$  anders als das Ausgangsmaterial; sie entfärbten die Lösung rasch und gaben auf diese Weise ihren ungesättigten Charakter zu erkennen.

#### Einwirkung von Brom auf die gasförmigen Reaktionsprodukte.

Beim Passieren durch Brom wurde die Hauptmenge des Gases absorbiert und bildete ein flüssiges Bromid. Das Produkt, welches bei jedem einzelnen Versuch entstanden war, wurde für sich mit Brom behandelt.

Vers.-Nr.	Ausgangsprodukt ccm	durch Brom hindurchgeleitetes Gas ccm	Versuchsdauer	Gewicht des Bromids g	Volumen des Bromids ccm
I	ca. 1200	ca. 175	1 Stde. 20 Min.	8.7	—
II	„ 1350	„ 225	1 „ —	10	5.5
III	„ 1030	„ 190	1 „ —	6.75	3.7
IV	„ 1270	„ 210	1 „ —	9.7	5.2

Das durch Brom hindurchgeleitete Gas brennt mit hellblauer Flamme und rußt nicht sehr stark. In demselben verhält sich C:H wie 1:2.32, da beim Verbrennen von 700 ccm des gut getrockneten Gases 0.6342 g  $\text{CO}_2$  und 0.3005 g  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten wurden. Hauptbestandteil des Gases ist demnach Luft. Sie enthält, aller Wahrscheinlichkeit nach, während der Reaktion unverändert gebliebenes Methyl-trimethylen, sowie Wasserstoff oder Grenz-Kohlenwasserstoffe (in Butan ist C:H = 1:2.5).

Beim Destillieren des mit  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Bromids stellte sich sofort heraus, daß das Methyl-trimethylen sich zu Kohlenwasserstoffen mit offener Kette isomerisiert hatte, denn das Bromid besaß einen viel niedrigeren Siedepunkt als das  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . Die Resultate der Destillation der Bromide, welche bei verschiedenen Versuchen erhalten worden waren, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuch I (8.7 g Bromid) Druck 749 mm., 150°: erster Tropfen 150—155°: nicht viel 155—162°: 6.8 g  kleiner Rest	Versuch II (10 g Bromid) Druck 752 mm., 145°: erster Tropfen 145—155°: wenig 155—162°: 7.5 g (in der Hauptsache bei 155—158°) geringer Rest
Versuch III und IV (16.4 g Bromid) Druck 742 mm., 145°: erster Tropfen 145—150°: nicht viel 150—163°: 11.8 g (in der Hauptsache bei 154—156°) Rest <sup>40)</sup> .	

<sup>39)</sup> Bei allen Versuchen sind die Volumina etwas niedriger angegeben, da die Luft im Apparat durch Methyl-trimethylen verdrängt wurde.

<sup>40)</sup> Am Schluß der Destillation machte sich in allen Fällen eine schwache Entwicklung von  $\text{HBr}$  bemerkbar.

Die Hauptmenge der Bromide siedete zwischen 150—162°. Die weiten Grenzen der Siedetemperatur weisen darauf hin, daß das Bromid nicht einheitlich ist. Durch fraktionierte Destillation, teilweise unter gewöhnlichem, teilweise unter vermindertem Druck, wurden aus dem Bromid folgende Fraktionen ausgeschieden:

Fraktion	Siedepunkt (°)	Druck mm	Gew. des Bromids g
I	143—145	732	0.35
II	145—152	732	ca. 2
III	152—155	736	15
IV	155—159	747	10
V	100—112 (in der Hauptsache bei 105—112°)	17.5	ca. 3

Die Fraktionen II, III und IV stehen ihrem Siedepunkt nach den Dibromiden  $C_4H_8Br_2$  nahe, die den ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen. Sie besitzen folgende Eigenschaften:

II. Gewicht des Bromids: bei 0° 0.9478 g, bei 19° 0.9316 g; Gewicht des Wassers bei 4° 0.5132 g. — III. Gewicht des Bromids: bei 0° 4.5876 g, bei 17° 4.5178 g; Gewicht des Wassers bei 4° 2.5096 g. — IV. Gewicht des Bromids bei 0° 4.5586 g, bei 19° 4.4826 g; Gewicht des Wassers bei 4° 2.5096 g.

Vers.- Nr.	Spezifisches Gewicht	Brech.-Index	Mol.-Refrakt. für $C_4H_8Br_2$	
			gef.	ber.
II	$d_4^0 = 1.8468$ , $d_4^{19} = 1.8152$	$n_D^{19} = 1.5132$	35.77	36.20
III	$d_4^0 = 1.8280$ , $d_4^{17} = 1.8002$	$n_D^{17} = 1.5140$	36.11	36.20
IV	$d_4^0 = 1.8165$ , $d_4^{19} = 1.7862$	$n_D^{19} = 1.5130$	36.32	36.20

Da das Bromid II bei großem spez. Gew. gleichzeitig 1.25% zu viel Brom enthält, so ist dasselbe wahrscheinlich durch geringe Mengen eines Dibromids mit einer geringeren Zahl von Kohlenstoff-Atomen, möglicherweise mit  $CH_3.CHBr.CH_2Br$ , verunreinigt.

Das Bromid V gehört seinem Siedepunkt nach zu den Tribromiden  $C_4H_7Br_3$ ; das Tribromid  $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2Br$  siedet unter 21 mm Druck bei 113—114°<sup>41)</sup>.

Das Verhalten des Methyl-trimethylens zu Brom in Anwesenheit von Licht wurde von N. J. Demjanow<sup>42)</sup> studiert, wobei er fand, daß das Haupt-Reaktionsprodukt das Dibromid  $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$  vom Sdp. 170—174° ist. Es wurde von ihm aber auch eine geringe Menge Tribromid  $C_4H_7Br_2$  festgestellt.

Beim Vergleich der Eigenschaften der Bromide III und IV mit denen der Bromide  $C_4H_8Br_2$  (siehe die folgende Tabelle) gibt sich eine große Ähnlichkeit mit dem Pseudobutylen-dibromid zu erkennen:

<sup>41)</sup> Charon, A. ch. [7] 17, 239.

<sup>42)</sup> N. J. Demjanow, Hk. 34, 217 (1902).

Dibromid	Siedepunkt (°)	Druck mm	Spez. Gew.	Brech.- Index	Mol.- Refr.
CH <sub>3</sub> .CHBr.CHBr.CH <sub>3</sub> .....	158	—	$d_4^0 = 1.821$	—	— <sup>43)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CBr.CH <sub>2</sub> Br .....	148 — 149	737	$d_4^{14} = 1.798$	—	— <sup>44)</sup>
„	147 — 148	742	$d_4^{17} = 1.7693$	$n_D^{17} = 1.5103$	36.51 <sup>46)</sup>
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CHBr.CH <sub>2</sub> Br .....	165.6—166	—	$d_4^0 = 1.876$	—	— <sup>46)</sup>
„	—	—	$d_4^0 = 1.8503$ $d_4^{20} = 1.8204$	—	— <sup>47)</sup>

Alle diese Daten deuten darauf hin, daß hauptsächlich Pseudobutylendibromid vorliegt; es ist jedoch möglich, daß diesem eine sehr geringe Menge Isobutylendibromid beigemengt war.  $\alpha$ -Butylendibromid, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CHBr.CH<sub>2</sub>Br, ist dagegen nicht vorhanden.

#### Das flüssige Reaktionsprodukt

bestand fast zu  $\frac{2}{3}$  aus einem Kohlenwasserstoff C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, welcher sich bei der Destillation in der auf  $-10^\circ$  abgekühlten Vorlage ansammelte. Das zugehörige, auf die gewöhnliche Art dargestellte Bromid besaß folgende Eigenschaften: Sdp.<sub>17</sub> 54—56°, Sdp.<sub>735</sub> 150—157° (Hauptmenge bei 152—157°).

$d_4^0 = 1.8046$ ,  $d_4^{16} = 1.7783$ <sup>48)</sup>;  $n_D^{16} = 1.5137$ . — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>. Mol.-Refrakt. ber. 36.20, gef. 36.53.

Diese Zahlen weisen auf nahe Beziehungen zum Pseudobutylendibromid hin.

Das flüssige Produkt besteht also hauptsächlich aus Pseudobutylen. Beim Destillieren des nach dem Entfernen des Pseudobutylens übriggebliebenen Produktes ergab sich Folgendes: Ungefähr 1 g ging bei 50—110° (hauptsächlich bei 90—110°) als eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit über. Der leicht gelblich gefärbte kleine Rest besitzt eine andere Konsistenz.

Die Fraktion vom Sdp. 50—110° wurde bei 753 mm Druck noch einmal umdestilliert; hierbei ging bis 90° sehr wenig über, während alles Übrige bei 90—108°, hauptsächlich bei 100—108°, folgte. Der Kohlenwasserstoff vom Sdp. 90—108° besitzt einen ungesättigten Charakter, was durch die Reaktion mit KMnO<sub>4</sub> bewiesen wurde. Er wirkt auch energisch auf Brom, zuletzt unter Entwicklung von HBr, ein, wobei sich ein flüssiges Bromid bildet. Beim Stehen im offenen Gefäß verändert sich dieses Bromid.

#### Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs:

Gewicht des Kohlenwasserstoffes bei 0° 0.1638 g, bei 15° 0.1607 g; Gewicht des Wassers bei 0° 0.2233 g. —  $d_0^0 = 0.7335$ ,  $d_0^{15} = 0.7197$ ,  $d_0^{12} = 0.7225$  (interpoliert);  $n_D^{12} = 1.4185$ . C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>. Mol.-Refrakt. ber. 39.15, gef. 38.68.

Wie der Siedepunkt, so weisen auch andere Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs darauf hin, daß er ein Dimeres C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> ist, welches eine offene Kohlenstoffkette besitzt. Sein spez. Gew. und auch der Siedepunkt nähern

<sup>43)</sup> Würtz, A. 144, 236.

<sup>44)</sup> Linnemann, A. 162, 36.

<sup>45)</sup> M. Dojarenko. Die physikalischen Eigenschaften sind an einem Kahlbaum-schen Präparat bestimmt.

<sup>46)</sup> Würtz, A. 152, 23.

<sup>47)</sup> Grabowsky, Saytzew, A. 179, 332.

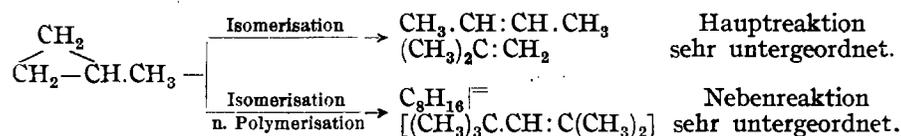
<sup>48)</sup> Gew. des Bromids: bei 0° 0.9261 g, bei 16° 0.9126 g. — Gew. des Wassers bei 4° 0.5132 g.

sich ziemlich denjenigen des Di-isobutylens: Sdp.<sub>756</sub> 102.5°;  $d^0 = 0.734$ ,  $d^{25} = 0.715$ <sup>49)</sup>.

Bei meinen Versuchen bildeten sich stets nur geringe Mengen des Polymeren. Im besten Falle polymerisierten sich nicht über 10% des Ausgangs-Kohlenwasserstoffs.

### Schlußfolgerungen.

Das Methyl-cyclopropan isomerisiert sich im Beisein von  $Al_2O_3$  bei 340—360° hauptsächlich zu den Kohlenwasserstoffen der Äthylen-Reihe: Pseudobutylen und Isobutylen (sehr geringe Beimischung). Die Nebenprozesse, welche gleichzeitig mit der Isomerisation verlaufen und die Bildung anderer Stoffe hervorrufen, sind viel komplizierter. Als Resultat gleichzeitiger Isomerisation und Polymerisation des Methyl-trimethylens bildete sich ein Dimeres  $C_8H_{16}$ , wahrscheinlich Di-isobutylen.



### Theoretischer Teil.

Vergleicht man meine Resultate mit den in der Literatur schon vorhandenen Angaben, welche sich auf die Isomerisationen anderer cyclischer Kohlenwasserstoffe mit demselben Katalysator und bei etwa den gleichen Temperatur-Verhältnissen beziehen, so tritt eine gewisse Regelmäßigkeit zutage, die aus der Tabelle auf S. 2948 ersichtlich ist.

In allen den Fällen, in welchen Kohlenwasserstoffe mit 3-gliedrigem Ringsystem der Umwandlung unterliegen, findet beim Reißen der Kette Wanderung eines Wasserstoff-Atoms statt. Dieses tritt von dem in der Mitte der Kette befindlichen Kohlenstoff-Atom zum benachbarten äußersten Kohlenstoff-Atom über, wobei sich eine Methylgruppe bildet. Da die 3 ersten Kohlenwasserstoffe eine Reihe aus 3 Gliedern bilden, I und IV aber die beiden ersten Glieder der Reihe mit komplizierterem Radikal sind, so kann diese Erscheinung wohl nicht als zufällige betrachtet werden.

Ferner isomerisiert sich das Methylen-cyclobutan zu Methyl-cyclobuten oder zu Isopren, und dabei wiederholt sich dieselbe Erscheinung, nur wandert das Wasserstoff-Atom hier zum äußersten Kohlenstoff-Atom nicht vom benachbarten C-Atom, sondern von demjenigen, welches sich in der Stellung 1.3 zu ihm befindet.

Alle diese Tatsachen zwingen zur Annahme, daß folgende Gesetzmäßigkeit existiert: „Isomerisationen cyclischer Kohlenwasserstoffe verlaufen in der Art, daß das Endprodukt Methylgruppen, und zwar nur eine oder eine größere Anzahl derselben, enthält.“ Ich glaube, daß man auf Grund der angeführten Gesetzmäßigkeit voraussichtlich auch über die Produkte urteilen können, welche bei der katalytischen Isomerisation anderer cyclischer Kohlenwasserstoffe erhalten werden; so ist z. B. anzunehmen, daß das Di-äthyl-trimethylen hierbei Methyl-diäthyl-äthylen geben wird.

<sup>49)</sup> Butlerow, A. 189, 47.

Isomerisationen cyclischer Kohlenwasserstoffe.

A. Mit 3-gliedrigem Ringsystem:

Ausgangsprodukt:	Reaktionsprodukt:	nach:
Trimethylen I. $\begin{array}{c} \nearrow \text{CH}_2 \searrow \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	$\rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	W. Ipatiew und W. Huhn.
Methyl-trimethylen II. $\begin{array}{c} \nearrow \text{CH}_2 \searrow \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	$\rightarrow \begin{array}{l} \alpha, \beta\text{-Dimethyl-äthylen} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \text{ Haupt-} \\ [(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH}_2] \text{ Neben-} \end{array}$	Haupt-reak- Marie Neben-} tion Dojarenko.
<i>gem.</i> -Dimethyl-trimethylen III. $\begin{array}{c} \nearrow \text{CH}_2 \searrow \\ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$	W. Ipatiew und W. Huhn.
Äthyl-trimethylen IV. $\begin{array}{c} \nearrow \text{CH}_2 \searrow \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	$\rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-äthylen N. Rosanoff.

B. Mit 4-gliedrigem Ringsystem:

Methylen-cyclobutan	Methyl-cyclobuten	
V. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} : \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \quad    \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \text{CH}_2 = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \text{(Isopren)} \end{array}$	O. Filipoff. Marie Dojarenko.

Zum Schluß erlaube ich mir, meinem verehrten Vater, Hrn. Prof. N. J. Demjanow, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen, sowohl für seine wertvollen Ratschläge, als auch für einige wenig zugängliche Präparate.