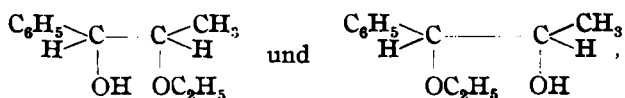


Einwirkung des Erhitzens: Bei der Destillation des (+)-Oxyds unter gewöhnlichem Druck wurde bei 178–192° ein Destillat aufgefangen, dessen optische Drehung praktisch identisch mit der des ursprünglichen Oxyds war. Das (+)-Oxyd mit der Drehung $\alpha_{5461}^{25} = +10.11^{\circ}$ ($l = 0.5$) wurde dann 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; 3 Wochen später wurde es unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das bei 184–189° übergehende Destillat zeigte eine viel ausgesprochenere Rechtsdrehung als das ursprüngliche Öl: $\alpha_{5461}^{25} = +15.32^{\circ}$ ($l = 0.5$). Wir erhielten aus dem Destillat kein Semicarbazon.

Einwirkung von alkohol. Kali: Das (+)-Oxyd (2 g) wurde 12 Stdn. mit 6.3 g Ätzkali in 30 ccm Alkohol erhitzt. Als das Gemisch in Wasser eingegossen wurde, schied sich ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Das nach der Entfernung des Äthers erhaltene Produkt war ein hellbraunes, bewegliches Öl, das einen vom Oxyd verschiedenen Geruch besaß. Beim Destillieren wurde eine Fraktion vom Sdp. 111–117° unter 14 mm Druck aufgefangen. Die Analyse ergab Werte, die mit den isomeren Formeln:



übereinstimmten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 73.3, H 9.0. Gef. C 72.7, H 9.2.

In Alkohol ($l = 1$, $c = 3.423$): $\alpha_{5461}^{25} = +0.98^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{25} = +28.6^{\circ}$.

Mol.-Gew. (nach der Methode von Rast): Ber. 180, gef. 178.

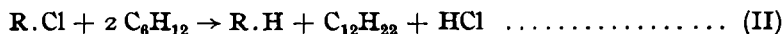
Die eine von uns (Mitchell) möchte dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten ihren Dank für die Bewilligung einer „Fellowship“ aussprechen. Außerdem sind wir den Imperial Chemical Industries Ltd. für die Schenkung von Chemikalien verpflichtet.

157. Costin D. Nenitzescu und Ion P. Cantuniari: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, III. Mitteil.: Versuche in der Cyclopentan-Reihe.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Bukarest.]

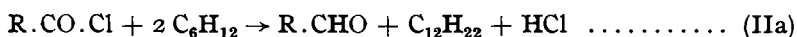
(Eingegangen am 30. März 1932.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnte der eine von uns mit C. Ionescu zeigen, daß beim Zusammenbringen eines aliphatischen oder hydro-aromatischen Halogen-Derivats mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff, wie z. B. Cyclohexan, in Gegenwart von Aluminiumchlorid mehrere kompliziertere Vorgänge stattfinden, von welchen die folgenden beiden, parallel verlaufenden Umsetzungen die wichtigsten sind:

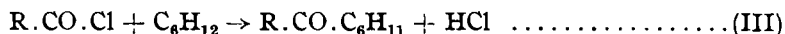


¹⁾ A. 491, 189 [1931].

Mit Säure-chloriden findet nur die zweite dieser beiden Reaktionen statt, wobei das Säure-chlorid zum Aldehyd reduziert wird:



Daneben wurde auch eine Kondensation im Sinne der Friedel-Craftsschen Reaktion festgestellt:



Beim Wechseln des Substrats tritt die eine oder die andere dieser Reaktionen mehr in den Vordergrund, wie z. B. bei der klassischen Friedel-Craftsschen Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo die Reaktion III zum Hauptvorgang wird, während I und II zurücktreten. Beobachtungen, welche sich auf die Reaktion III in der hydro-aromatischen Reihe beziehen, sind fast gleichzeitig mit uns von Hopff²⁾ veröffentlicht worden, und waren ferner, vor längerer Zeit, von Zelinsky an wahrscheinlich uneinheitlichen Erdöl-Fractionen³⁾ und an Dekalin⁴⁾ gemacht worden. Den genannten Autoren entging aber die Tatsache, daß bei der Kondensation eine Verengung des Cyclohexan-Ringes zum Methyl-cyclopentan-Ring stattfindet.

Da in allen, bis jetzt erforschten Fällen die Kondensation der hydro-aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Säure-chloriden unter gleichzeitiger Isomerisation der Kohlenstoffkette verläuft, wurde es fraglich ob die Isomerisierung für die Kondensation notwendig ist oder nur eine unwesentliche Neben-erscheinung darstellt. Wir versuchten deshalb die Umsetzung mit Kohlenwasserstoffen, welche wenig Neigung zur Isomerisierung zu haben schienen, und zwar mit Cyclopentan und Methyl-cyclopentan. In diesen beiden Fällen wurde keine Änderung der Kohlenstoffkette beobachtet.

Aus Cyclopentan und Acetylchlorid erhielten wir das Cyclopentyl-methyl-keton, welches zur Identifizierung in die Cyclopentan-carbonsäure und das entsprechende Amid übergeführt wurde. Das Methyl-cyclopentan reagiert sehr glatt mit Acetylchlorid und liefert dabei 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan, denselben Körper, den wir aus Cyclohexan unter ähnlichen Bedingungen erhalten hatten. Die Substitution wird also durch die Methylgruppe nicht an das tertiäre Kohlenstoffatom, sondern in die 2-Stellung orientiert. Dadurch unterscheidet sich die Kondensation bei Gegenwart von Aluminiumchlorid von der Halogenierung und der Nitrierung der hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei welchen die Umsetzung am leichtesten am tertiären Kohlenstoffatom erfolgt.

Aus der „oberen Schicht“ isolierten wir bei der Umsetzung des Methyl-cyclopentans sowohl mit Acetylchlorid wie mit Tetrachlorkohlenstoff denselben Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ im krystallisierten Zustande, wie aus Cyclohexan. Damit ist ein neuer Beweis für die Cyclopentan-Struktur des Körpers $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ erbracht und ferner die Tatsache wahrscheinlich gemacht, daß während der Reaktion der Übergang vom Cyclohexan- zum Cyclopentan-System zeitlich vor der Kondensation mit dem Halogen-Derivat gelegen ist.

²⁾ B. 64, 2739 [1931]; Patente über diesen Gegenstand liegen aus dem Jahre 1927 vor; Hopff, B. 66, 482 [1932].

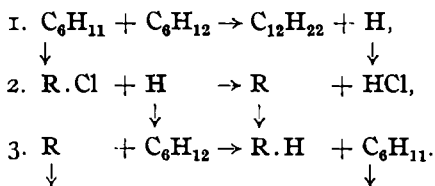
³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 402 [1899]; Bull. Soc. chim. France [3] 22, 870 [1899].

⁴⁾ B. 62, 1661 [1929].

Als Nebenprodukt bei der Kondensation des Methyl-cyclopentans mit Acetylchlorid entsteht in geringer Menge ein Keton $C_8H_{12}O$, welches als schwerlösliches Semicarbazon isoliert wurde. Der Körper ist auch von Zelinsky bei der Umsetzung der 80—82°-Fraktion des russischen Erdöls beobachtet worden und besitzt wahrscheinlich die Konstitution eines 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopentens. Bei der großen Ähnlichkeit der Reaktionen des Methyl-cyclopentans und des Cyclohexans schien die Entstehung des ungesättigten Ketons auch aus Cyclohexan möglich. Eine eingehende Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Cyclohexan und Acetylchlorid, unter den früher von uns¹⁾ benutzten Bedingungen, zeigte, daß dieser schwer zu übersehende Körper nicht entsteht⁵⁾.

Bezüglich der Frage nach dem Mechanismus der Friedel-Crafts'schen Reaktion, welche in der letzten Zeit wieder aufgeworfen wurde⁶⁾, halten wir, nachdem wir früher⁷⁾ zeigen konnten, daß typische Friedel-Crafts'sche Kondensationen auch in Abwesenheit eines Katalysators, durch einfache Wärme-Aktivierung stattfinden können, für diese und ähnliche Vorgänge einen Ketten-Verlauf für wahrscheinlich. Diese Auffassung beruht auf zahlreichen Analogien mit verwandten Umsetzungen zwischen unpolaren Verbindungen, z. B. die Vereinigung von Knallgas und Chlorknallgas, die Halogenierung des Methans⁸⁾, die Oxydation des Sulfit-Ions in Lösung⁹⁾, wo die Ketten-Reaktionen bewiesen wurden, ferner die katalytische Hydrierung des Äthylens am Platin¹⁰⁾ und manche Oxydations-Vorgänge organischer Verbindungen¹¹⁾, wo der ketten-mäßige Verlauf sehr wahrscheinlich ist.

Die Möglichkeit einer Ketten-Reaktion beruht auf dem Vorkommen eines Radikals C_6H_{11} , welches zu folgenden Umsetzungen befähigt ist:



In der Reaktion 3 wird also das Radikal C_6H_{11} zurückgebildet, und es kann die Reaktion 1 wieder eingehen. Das Radikal C_6H_{11} geht ferner mit

⁵⁾ In einer vor kurzem erschienenen, sich ganz im Rahmen der von uns untersuchten Reaktionen bewegenden Veröffentlichung von Unger, B. **65**, 467 [1932], wird angegeben, daß 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten auch bei der Umsetzung des Cyclohexans mit Acetylchlorid entsteht. Die Abweichung von unseren Befunden dürfte auf noch nicht näher erforschten Einzelheiten der Reaktions-Bedingungen beruhen, worüber wir später berichten werden.

⁶⁾ Wohl u. Wertyporoch, B. **64**, 1357 [1931]; Unger, B. **65**, 467 [1932].

⁷⁾ C. D. Nenitzescu, D. A. Isacescu u. C. N. Ionescu, A. **491**, 210 [1931].

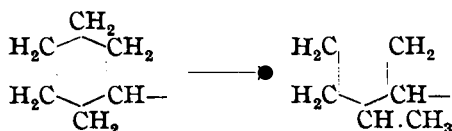
⁸⁾ M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. **37**, 554 [1927].

⁹⁾ F. Haber, Naturwiss. **19**, 450 [1931].

¹⁰⁾ Bennewitz u. Neumann, Ztschr. physikal. Chem. (B) **7**, 247 [1930].

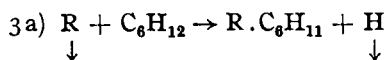
¹¹⁾ F. Haber u. R. Willstätter, B. **64**, 2844 [1931].

großer Geschwindigkeit von der Cyclohexan-Form in die Methyl-cyclopentan-Form über:



Es erklärt sich somit, weshalb nur die in Reaktion getretenen Cyclohexan-Moleküle eine Umlagerung erfahren, während das überschüssige Cyclohexan durch das Aluminiumchlorid nicht isomerisiert wird.

Die Reaktion 3 kann in gewissen Fällen auch folgenden Verlauf annehmen und wird dann zu einer wahren Friedel-Craftsschen Kondensation:



Die Kette wird in diesem Falle durch die Reaktion 2 wieder begonnen. Die Rolle des Katalysators dürfte sich nur auf die für den Ketten-Beginn nötige Bildung des ersten Radikals (wahrscheinlich R) beschränken, und zwar ist anzunehmen, daß die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Halogen-Derivat (Reaktion 1) auch über freie Radikale verläuft¹²⁾. Durch diese Hypothese wird selbstverständlich die Wirkung des Katalysators nicht erklärt, sondern nur auf eine der Zwischen-Reaktionen beschränkt.

Der I.-G. Farben-Industrie Elberfeld-Wuppertal sprechen wir unseren besten Dank aus für die Überlassung von β -Methyl-adipinsäure.

Beschreibung der Versuche.

Cyclopentan.

Das Cyclopentan wurde durch Reduktion des Cyclopentanons nach Clemmensen¹³⁾ gewonnen. Es wurden Ansätze von 1 kg amalgamiertem Zink mit 800 ccm Salzsäure (1:1) und 60 g Cyclopentanon ca. 10 Stdn. gekocht. Das Zink wird für neue Ansätze verwendet. Da das Cyclopentan vom Rückflußkühler nicht zurückgehalten wird, wurde es in einer 40 cm hohen Schicht trockner aktiver Kohle aufgefangen und aus dieser mit Wasserdampf freigemacht. Sdp. 50–51°; Ausbeute ca. 50% d. Th.

Auf ähnliche Weise wurde das Methyl-cyclopentan aus 3-Methyl-cyclopentanon dargestellt. Infolge der geringeren Flüchtigkeit gelangte hier nur ein kleiner Teil des Produktes bis zur Kohle. Die Hauptmenge des Methyl-cyclopentans bleibt im Reaktionskolben, gemischt mit nicht reduzierten Keton, und wird von diesem mittels eines Golodetz-Aufsatzes getrennt. Ausbeute 60% d. Th.

Cyclopentyl-methyl-keton.

380 g Cyclopentan werden mit 300 g Aluminiumchlorid bei 0° intensiv verrührt und mit 150 g Acetylchlorid tropfenweise versetzt. Die träge verlaufende Reaktion war nach 2 Tagen beendet, die beiden Schichten wurden

¹²⁾ vergl. die photochemische Bildung und Zersetzung des Phosgens, welche über das Radikal $\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ verläuft, Bodenstein u. Plaut, Ztschr. physikal. Chem. **110**, 411 [1924].

¹³⁾ B. **46**, 1837 [1913], **47**, 51, 681 [1914].

getrennt, die untere mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Produkt wurde die Fraktion 160–172° herausdestilliert und in das Semicarbazon vom Schmp. 142–143° (aus Wasser) übergeführt.

0.1142 g Sbst.: 23.2 ccm N (8°, 760 mm).

$C_8H_{16}ON_3$. Ber. N 24.84. Gef. N 24.68.

Das aus dem Semicarbazon mit 20-proz. Oxalsäure gewonnene Keton ist ein farbloses Öl vom Sdp.₇₆₀ 159.5–160.5°; $d_{20}^{20} = 0.9172$; $n_D^{20} = 1.44351$.

0.2106 g Sbst.: 0.5780 g CO_2 , 0.2056 g H_2O .

$C_7H_{12}O$. Ber. C 74.94, H 10.79. Gef. C 74.87, H 10.92.

Aus der oberen Schicht wurde nach dem Entfernen des Cyclopentans ein sehr viscoses, farbloses Öl erhalten. Bei der Destillation gingen einige Tropfen zwischen 190–200° und 265–270° über. Die Mengen waren zu gering, um weiter verarbeitet werden zu können. Die Hauptmenge des Produkts erstarrte zu einem Glas.

Cyclopentan-carbonsäure: 25 g Cyclopentyl-methyl-keton wurden tropfenweise einer Lösung zugesetzt, welche bei 0° aus 54 ccm Brom, 125 g Ätznatron und 1 l Wasser dargestellt war. Nach 1-stdg. Rühren wird das überschüssige Brom mit Natriumbisulfit entfernt, das Bromoform abgetrennt und die angesäuerte und ausgesalzene Lösung 10-mal mit Äther ausgezogen. Die Säure ist ein nach Buttersäure riechendes Öl; Sdp.₁₀ 102–103°; Ausbeute 20 g. Sie wurde in das Chlorid und das Amid vom Schmp. 178° übergeführt.

0.0632 g Sbst.: 6.6 ccm N (7°, 771 mm).

$C_8H_{11}ON$. Ber. N 12.38. Gef. N 12.92.

Umsetzung zwischen Methyl-cyclopentan und Acetylchlorid.

200 ccm Methyl-cyclopentan werden, wie oben für das niedrigere Isomere angegeben, mit 60 g Aluminiumchlorid und 30 g Acetylchlorid behandelt. Die Umsetzung verläuft sehr energisch und ist nach einigen Stunden beendet. Von der unteren Schicht wurde die Fraktion 169–180° benutzt. Sie wurde mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in verdünnt-alkohol. Lösung behandelt. Es entstehen dabei zwei Semicarbazone, welche sich durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol unterscheiden. Das leicht lösliche Semicarbazon zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 166° und wurde durch Misch-Schmp. als identisch mit dem Semicarbazon des 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentans befunden.

Das andere Semicarbazon ist in Methylalkohol sehr schwer löslich und wurde aus Propylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 220°. Ausbeute an schwerlöslichem Semicarbazon: ca. 1.5 g. Die Analyse deutet auf das Semicarbazon des Ketons $C_8H_{12}O$ hin.

0.0843 g Sbst.: 0.1858 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 4.353 mg Sbst.: 0.85 ccm N (16°, 762 mm).

$C_8H_{16}ON_3$. Ber. C 59.63, H 8.34, N 23.20. Gef. C 60.13, H 8.39, N 23.14.

Ein Teil der Fraktion 169–180° wurde in der schon beschriebenen Weise mit Natriumhypobromit oxydiert und in die unter 15 mm bei 115° siedende Säure übergeführt. Letztere wurde in das Chlorid vom Sdp. 171–172° und in das Amid vom Schmp. 152.5° übergeführt. Der Misch-Schmp. mit dem Amid der 1-Methyl-cyclopentan-2-carbonsäure zeigte keine Depression.

Die obere Schicht enthält den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ und seine höheren Homologen. Um eine größere Menge davon zu erhalten, wurden 100 g Methyl-cyclopentan mit 45 g Aluminiumchlorid und 45 g Tetrachlorkohlenstoff 10 Tage verrührt. Aus der oberen Schicht wurde die Fraktion 213–215° herausdestilliert und mit Kohlendioxyd-Schnee zum Krystallisieren gebracht. Der aus Methylalkohol gereinigte Körper zeigte den Schmp. 46° und erwies sich durch seinen Misch-Schmp. als identisch mit dem aus Cyclohexan erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$.

158. Otto Behaghel und Heinrich Seibert: Über die Einwirkung von Halogen auf Aryl-selen-cyanide.

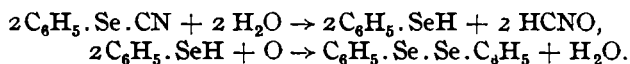
[Vorläufig. Mitteil.; aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

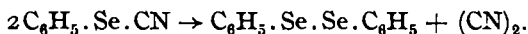
Im Verlauf von Untersuchungen über organische Selenverbindungen sind wir auf Verbindungen des Selen von der allgemeinen Zusammensetzung $R \cdot Se \cdot Hal$ und $R \cdot SeHal_2$ gestoßen. Während die Verbindungen des letzteren Typus in der Schwefel-Reihe noch nicht bekannt geworden sind, sind die Verbindungen des ersteren den von Zincke¹⁾ entdeckten Aryl-schwefelchloriden analog gebaut, in ihren Eigenschaften aber in mancher Beziehung wesentlich verschieden.

Die Aryl-schwefel-chloride sind durch Einwirkung von Chlor auf Diaryl-disulfide oder auf Arylmercaptane gewonnen worden. Jedoch können nur aus solchen Disulfiden die entsprechenden Aryl-schwefel-chloride erhalten werden, bei denen die Einwirkung des Chlors auf die S—S-Bindung der Substitution des Kerns überlegen ist. Um nun auch solche Verbindungen, die nicht nur relativ schwer halogenierbare aromatische Reste enthalten, in Aryl-schwefel-chloride überführen zu können, ging Lecher²⁾ von Aryl-thio-rhodaniden aus; er verwendete damit Produkte, deren negativer Rest so reaktionsfähig ist, daß er sich erheblich schneller mit dem einwirkenden Halogen umsetzt als dieses den Kern zu substituieren vermag.

Der Gedanke lag nahe, bei der Herstellung der Aryl-selen-halogenide einen ähnlichen Weg einzuschlagen und die entsprechenden Diaryl-diselenide oder Seleno-phenole als Ausgangsprodukte zu verwenden. Die Diaryldiselenide können aus den betreffenden Aryl-selen-cyaniden durch Einwirkung von wäßrig-alkoholischem Alkali, Ammoniak oder Natriumcarbonat erhalten werden. Die Umsetzung beruht hierbei nicht, wie Challenger³⁾ angibt, auf einem Übergang des Selencyanids in Seleno-phenol und Cyansäure und nachträgliche Oxydation des gebildeten Seleno-phenols:



Es handelt sich vielmehr um eine direkte Bildung des Diselenids durch Abspaltung von Dicyan aus 2 Mol. Selencyanid:



¹⁾ I. Mitteil.: B. 44, 769 [1911].

²⁾ B. 57, 755 [1924].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, II 1650.