

Zur Chlor-Bestimmung wurden 5.105 mg Sbst. mittels Ammoniak in  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  übergeführt, und danach Cl in der üblichen Weise gefällt: 4.848 mg  $\text{AgCl}$ . — Gef. Cl 23.49. Ber. Cl 23.6.

3.295 mg *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ : 0.271 ccm N (korr.), b (korr.): 748 mm; t: 17°. — Gef. N 9.53. Ber. N 9.3.

Für diese Arbeit wurden Apparate der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft benutzt, der auch an dieser Stelle dafür gedankt sei.

Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität.

### 99. N. D. Zelinsky und R. J. Lewina: Zur Kenntnis des Cyclopentadiens und Methyl-cyclopentadiens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 20. Februar 1933.)

In der Literatur finden sich bisher nur Arbeiten, die sich auf das Cyclopentadien aus Teeröl und Erdöl beziehen; Hinweise auf die künstliche Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs sind dagegen nicht vorhanden. Wir haben den Kohlenwasserstoff nunmehr wie folgt synthetisiert: Cyclopentanone  $\rightarrow$  Cyclopentanol  $\rightarrow$  Cyclopenten  $\rightarrow$  Dibrom-cyclopentan  $\rightarrow$  Cyclopentadien.

Die Reduktion des Cyclopentanons (Sdp. 130—131°) zu Cyclopentanol ließ sich durch Wasserstoff in Gegenwart eines Osmium-Katalysators glatt bewirken<sup>1)</sup>. Aus dem Cyclopentanol wurde durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure mit einer Ausbeute von 84.5% d. Th. das Cyclopenten dargestellt, das bei 45° restlos überging. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff wurde in Chloroform-Lösung unter guter Kühlung bromiert. Das entstandene Dibrom-cyclopentan (80% d. Th.) wurde gewaschen, getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum 2-mal destilliert. Es besaß dann folgende Konstanten: Sdp.<sub>12</sub> 71.5°, Sdp.<sub>18.5</sub> 76.5—77.5°;  $n_D^{19} = 1.5510$ ;  $d_4^{19} = 1.8713$ ;  $M_D = 38.86$  (für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$  ber. 38.62). Ein Gemisch aus 70 g 1,2-Dibrom-cyclopentan, 75 g geschmolzenem, pulverisiertem essigsäurem Natrium und 50 g Essigsäure — Methode der Bromwasserstoff-Abspaltung von Coffey<sup>2)</sup> — wurde im Ölbad auf 180° erhitzt, das Produkt mit Lauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter Anwendung eines gut wirkenden Dephlegmators fraktioniert. So wurde das Cyclopentadien mit folgenden Konstanten, die, um irgendwelche Polymerisation zu vermeiden, sofort nach der Destillation ermittelt wurden, erhalten:

Sdp.<sub>7.77</sub> 41°;  $n_D^{19.5} = 1.4398$ ;  $d_4^{19.5} = 0.7983$ ;  $M_D = 21.80$ , ber. für  $\text{C}_5\text{H}_6$   $\sqrt{2} = 22.15$ .

0.0740 g Sbst.: 0.2471 g  $\text{CO}_2$ , 0.0590 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_6$ . Ber. C 90.84, H 9.15. Gef. C 91.07, H 8.86.

Wir nehmen an, daß das von uns dargestellte Cyclopentadien ebenso rein war, wie das Präparat, das von Auwers<sup>3)</sup> aus Di-cyclopentadien durch Depolymerisation erhalten worden ist. Die spektrochemische Depression der

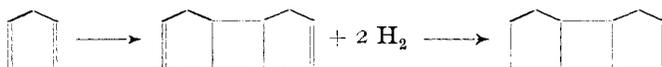
<sup>1)</sup> Zelinsky, Turowa-Pollak, B. **62**, 2865 [1929].

<sup>2)</sup> C. **1923**, III 392.

<sup>3)</sup> B. **45**, 3077 [1912].

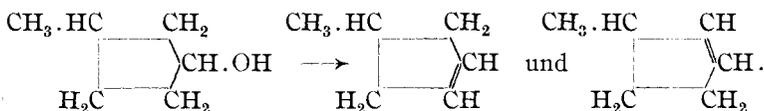
Molarrefraktion des Cyclopentadiens ist für diesen Kohlenwasserstoff bezeichnend, was auch von anderen Forschern<sup>4)</sup> beobachtet wurde.

Reduktion des Cyclopentadiens: Beim Überleiten des Kohlenwasserstoffs über Platin-Kohle im Wasserstoffstrom bei 160° entstanden zwei Produkte: ein flüssiges Katalysat, das den Sdp. 49° und  $n_D^{19} = 1.4070$  besaß und Cyclopentan war, ferner eine krystalline Masse, deren Geruch an den des Camphans erinnerte. Der Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Alkohol war 77°, d. h. es lag das von Eijkman<sup>5)</sup> bei der Reduktion des Di-cyclopentadiens gewonnene Tricyclodecan vor. Somit erfolgte nicht nur Reduktion des Cyclopentadiens, sondern auch, wie zu erwarten war, eine Polymerisation desselben zum Di-cyclopentadien ( $C_{10}H_{12}$ ), das dann in das Tricyclodecan ( $C_{10}H_{16}$ ) überging:



### Methyl-cyclopentadien.

Die Synthese dieses Kohlenwasserstoffs wurde nach der oben beschriebenen Methode aus  $\beta$ -Methyl-cycloheptanon durchgeführt; hierbei wurde Methyl-cyclopenten, oder vielmehr ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren, vom Sdp. 71–73° (65 % d. Th.) erhalten:



Das als Zwischenprodukt gewonnene Dibrom-methyl-cyclopentan besaß folgende Konstanten: Sdp.<sub>9</sub> 73.5–74°;  $n_D^{17.5} = 1.5310$ ;  $d_4^{17.5} = 1.7296$ ;  $M_D = 43.29$ , ber. für  $C_6H_{10}Br_2 = 43.24$ . Nach Abspaltung des Bromwasserstoffs aus dem Dibromid und 2-maliger Fraktionierung des Produktes wies das Methyl-cyclopentadien folgende Konstanten auf:

Sdp.<sub>736</sub> 69–70°;  $n_D^{18} = 1.4460$ ;  $d_4^{18} = 0.8200$ ;  $M_D = 26.04$ , ber. für  $C_6H_8 \left| \frac{1}{2} \right| = 26.77$ .  
0.0900 g Sbst.: 0.2951 g  $CO_2$ , 0.0809 g  $H_2O$ .

$C_6H_8$ . Ber. C 89.92, H 10.07. Gef. C 89.42, H 10.06.

Die Darstellung des Methyl-cyclopentadiens in ganz reinem Zustand gelang uns nicht, da wir nur über unzureichende Mengen Ausgangsmaterial verfügten.

<sup>4)</sup> Eijkman, C. 1907, II 1211; Krämer u. Spilker, B. 29, 552 [1896]; Auwers u. Eisenlohr, B. 43, 820 [1910], 45, 3078 [1912]. <sup>5)</sup> C. 1903, II 989.