

der Verseifung mit verd. Natronlauge entstand eine zweifach ungesättigte Cyclopentan-di-essigsäure. Schmp. aus Aceton 220° unt. Zers.

4.980 mg Sbst.: 10.800 mg CO₂, 2.410 mg H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.31, H 5.55.

Gef. „ 59.15, „ 5.42.

2 g der stickstoff-haltigen Säure wurden in 20 ccm Alkohol mit 0.5 g Platinoxid hydriert. Wasserstoff-Aufnahme 800 ccm. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols wurde mit Natronlauge erwärmt, angesäuert und mit Äther fraktioniert extrahiert. Aus den ersten Anteilen wurde reine Cyclopentan-di-essigsäure vom Schmp. 171° gewonnen.

4.962 mg Sbst.: 10.535 mg CO₂, 3.360 mg H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58.

Gef. „ 57.90, „ 7.58.

350. M. B. Turowa-Pollak: Über die Isomerisations-Erscheinungen beim Cracken der Cyclohexan-Derivate mit Aluminiumchlorid (mitgeteilt von N. D. Zelinsky).

[Aus d. Zelinsky-Laborat. d. Staats-Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 15. Juli 1935.)

Unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid werden bekanntlich Naphthenöle gecrackt, wobei Kohlenwasserstoff-Gemische von Benzin-Charakter (Paraffine, aromatische, hexahydro-aromatische Kohlenwasserstoffe und Cyclopentan-Derivate) entstehen¹).

Die durch Aluminiumchlorid hervorgerufenen Veränderungen einheitlicher organischer Verbindungen²) hängen wesentlich von der Struktur des Ausgangsmaterials ab. Von besonderem Interesse erschien es uns, das diesbezügliche Verhalten ein-, sowie mehrkerniger kondensierter Ringsysteme zu verfolgen, im Hinblick darauf, daß diese den Hauptbestandteil des Benzins und des Petroleums ausmachen.

Wie verfolgten diese Reaktion zunächst an einigen einfachen Cyclohexan-Derivaten (Methyl-, Dimethyl- und Äthyl-cyclohexan). Beim Cracken des Dekahydro-naphthalins mit Aluminiumchlorid besteht die Reaktion, wie bereits gezeigt wurde³), hauptsächlich in einer Isomerisation des Sechsring-Bicyclus zu einem Fünfring-Bicyclus, im Sinne der beigegebenen Formelbilder⁴):

¹) Journ. Neftjanoje Slanzevoje Chosajstwo 9—19, S. 8—15 [1920], 5—8, S. 44—48 [1921].

²) Zelinsky, B. 60, 1793 [1927], 61, 1054 [1928], 64, 2134 [1931], 64, 2132 [1931]; Journ. prikladnoj Chimii 6, 36 [1933].

³) N. Zelinsky u. M. Turowa-Pollak, Journ. prikladnoj Chimii 7, 753 [1934].

⁴) B. 58, 1292 [1925].

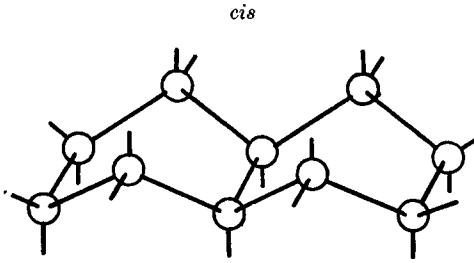


Fig. 1.

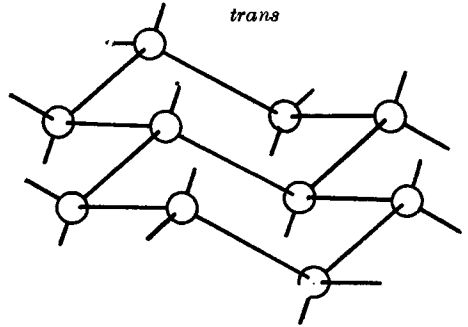


Fig. 2.

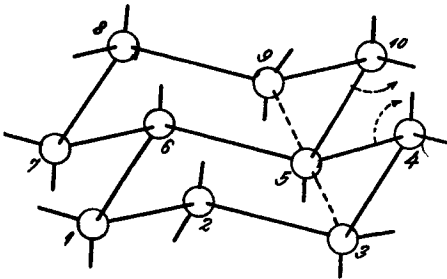


Fig. 3.

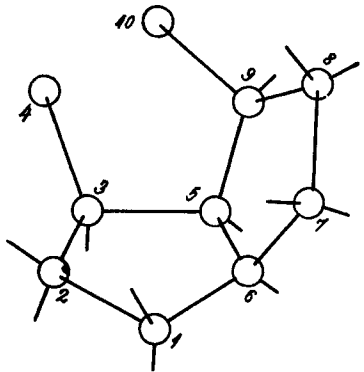


Fig. 4.

Zunächst findet eine Umlagerung des *cis*-Dekalins (Fig. 1) in die *trans*-Form (Fig. 2) statt. Hierbei sind die Kohlenstoffatome 3, 5 und 9, die in einer Ebene gelagert sind, bestrebt, sich zu binden, wodurch eine Sprengung der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 5, 4 und 5, 10 (Fig. 3) eintritt und der Übergang in ein bicyclisches Fünfring-System verwirklicht wird (Fig. 4).

Produkte tiefgreifender Zersetzung des Dekalins sind Penta- und Hexamethylen-Kohlenwasserstoffe, und nur in unbedeutenden Mengen entstehen bei gleichzeitiger Hydrierung in derselben Reaktion Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

Beschreibung der Versuche.

Über Natrium destilliertes Methyl-cyclohexan (Sdp. 99—100°/730mm, $n_D^{20} = 1.4240$; $d_4^{20} = 0.7687$) wurde mit 10% fein gemahlenem, wasser-freiem Aluminiumchlorid gecrackt. Die Reaktion wurde unter ständigem Rühren im Ölbad bei 120—130° ausgeführt. Die hierbei entstehenden dampfförmigen Produkte wurden sofort mittels eines Kühlers aufgefangen. Das Auftreten irgendwelcher Gase konnte nicht beobachtet werden.

Das Reaktionsprodukt wurde gewaschen, getrocknet und über Natrium fraktioniert:

- 1) 95—98°, $n_D^{20} = 1.4209$; 2) 98—99°, $n_D^{20} = 1.4226$;
3) 99—101°, $n_D^{20} = 1.4231$; 4) 101—103°, $n_D^{20} = 1.4240$.

Sämtliche Fraktionen besaßen gesättigten Charakter und reagierten weder mit Permanganat, noch mit konz. Schwefelsäure.

Die Fraktion 95—98°, $n_D^{20} = 1.4209$; $d_4^{20} = 0.7630$ wurde weiteren Untersuchungen unterworfen. Um festzustellen, ob Isomerisations-Produkte des Cyclohexan-Ringes in dieser Fraktion enthalten waren, wurde sie der Dehydrogenisations-Katalyse unterworfen, welche in Gegenwart von Pt-Kohle bei 300° (mit einer Geschwindigkeit von 14—16 Tropfen in der Minute) bis zur konstanten Refraktion $n_D^{20} = 1.4760$ des Katalysates ausgeführt wurde.

Tabelle 1.

Fraktion	Vor der Dehydrogenisation		Nach der Dehydrogenisation			
	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}		d_4^{20}	
			Vor Behandlung mit H_2SO_4	Nach Behandlung mit H_2SO_4	Vor Behandlung mit H_2SO_4	Nach Behandlung mit H_2SO_4
95—98°	1.4209	0.7630	1.4760	1.4179	0.8369	0.7567

Das durch Dehydrogenisation entstandene Toluol wurde durch 2-maliges Ausschütteln mit Schwefelsäure-Monohydrat (im Verhältnis 1:2) entfernt. Aus der Volumen-Abnahme ergab sich der Gehalt an Toluol zu 76.3 Vol.-% bzw. 78.57 Gew.-%, was einem Gehalt an Methyl-cyclohexan entspricht.

Nach der Anilinpunkts-Methode wurde der Gehalt an Pentamethylen-Kohlenwasserstoffen und Paraffinen festgestellt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Fraktion	K_1	Anilin-Punkt der Methan-Kohlenwasserstoffe	Anilin-Punkt der untersuchten Fraktion	t_1-t	Gehalt an Kohlenwasserstoffen				
					Unge-sättigt	Aro-matisch	Hexa-methy-lene	Penta-methy-lene	Pa- raffine
95—98°	2.76	71°	44.9°	26.1	—	—	78.57	20.40	1.03

Das Dimethyl-cyclohexan (Sdp. 121—122°, $n_D^{20} = 1.4272$; $d_4^{20} = 0.7748$) wurde in der beschriebenen Weise gecrackt. Das hierbei entstehende Produkt wurde gewaschen, getrocknet und über Natrium fraktioniert. Es wurden 5 Fraktionen aufgefangen, deren Konstanten in Tabelle 3 angeführt sind.

Tabelle 3.

Fraktion o	Gew.-Proz., auf Dimethyl- cyclohexan bezogen	Vor der Dehydro- genisation		Nach der Dehydrogenisation			
		n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}		d_4^{20}	
				Vor Be- handlung mit H_2SO_4	Nach Be- handlung mit H_2SO_4	Vor Be- handlung mit H_2SO_4	Nach Be- handlung mit H_2SO_4
110—115	7	1.4220	0.7643	1.4678	1.4155	0.8247	0.7515
115—116	15	1.4230	0.7663	1.4683	1.4190	0.8268	0.7597
116—117	16	1.4235	0.7665	1.4800	1.4197	0.8427	0.7600
117—118	19	1.4237	0.7674	1.4810	1.4211	0.8431	0.7640
118—119	24	1.4241	0.7684	1.4862	1.4245	0.8506	0.7711

Die niedrigen Konstanten der ersten drei Fraktionen weisen auf die Anwesenheit von Produkten einer weitgehenden Isomerisation hin. Zwecks näherer Untersuchung wurde jede einzelne Fraktion der Dehydrogenisations-Katalyse in Gegenwart von Pt-Kohle unterworfen. Die hierbei entstandenen Katalysate wurden in ähnlicher Weise wie beim Methyl-cyclohexan untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4.

Fraktion o	K_1	Anilin- Punkt d. Methan- Kohlen- wasser- stoffe	Anilin- Punkt d. unter- suchten Fraktion	t_1-t	Gehalt an Kohlenwasserstoffen					
					Unge- sät- tigte Kohlen- wasser- stoffe	Aro- ma- tische	Hexa- methylene		Penta- methy- lene	Pa- ra- f- fine
							Vol.-%	Gw.-%		
110—115	2.76	71°	53.9°	17.1	—	—	65.85	68.89	19.40	11.71
115—116					—	—	66.00			
116—117					—	—	80.60			
117—118	2.76	71°	50.8°	20.2	—	—	81.40	84.62	11.47	4.00
118—119					—	—	87.40			

Das durch Reduktion des Äthyl-benzols erhaltene Äthyl-cyclohexan (Sdp. 129.5—130°; $n_D^{20} = 1.4345$; $d_4^{20} = 0.7874$) wurde ebenfalls in der beschriebenen Weise mit Aluminiumchlorid gecrackt. Die Reaktion wurde in diesem Falle bei 135—140° ausgeführt. Nach der Fraktionierung des erhaltenen Kondensates konnte festgestellt werden, daß auch hier, wie in den vorhergehenden Fällen, die entstandenen Produkte niedrigere Konstanten besaßen als das Ausgangsprodukt;

Sdp. 116—118°, $n_D^{20} = 1.4235$; $d_4^{20} = 0.7659$, Sdp. 118—119°, $n_D^{20} = 1.4250$; $d_4^{20} = 0.7687$ (*m*-Dimethyl-cyclohexan).

Hieraus kann man schließen, daß beim Cracken des Äthyl-cyclohexans die Isomerisation hauptsächlich zur Bildung von *m*-Dimethyl-cyclohexan führt.

Aus den Versuchs-Ergebnissen geht hervor, daß unter den beschriebenen Bedingungen nicht nur die bicyclischen Dekahydro-naphthalin-Systeme Verbindungen mit kondensierten fünfgliedrigen Ringen bilden, sondern daß auch monocyclische Ringsysteme (Methyl-, Äthyl- und Dimethyl-cyclohexane), wie bereits am Beispiel des Cyclohexans gezeigt wurde⁵⁾, zu fünfgliedrigen Ringen isomerisiert werden.

Unsere Ergebnisse stehen im Widerspruch mit den Befunden von Grignard und Stratford⁶⁾, daß Methyl- und Dimethyl-cyclohexane in Gegenwart von Aluminiumchlorid in keiner Weise verändert werden. Von Interesse ist es, daß dieselben Kohlenwasserstoffe unter den erwähnten Bedingungen in Gegenwart von Zinkchlorid oder Zinnchlorid keinerlei Veränderungen erleiden.

351. Hermann Leuchs und Alfred Dornow: Über die Hydrierung der isomeren Brucinolone (Über Strychnos-Alkaloide, LXXXVII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 15. August 1935.)

Die Alkali-Spaltung zerlegt Brucinol- und Dihydro-brucinonsäure in Glykolsäure und Brucinolon (a) und (b)¹⁾ bzw. Iso-brucinolon²⁾, Isomere von der Formel $C_{21}H_{22}O_5N_2$. Der (a)-Stoff ist allerdings nicht rein isoliert, sondern nur durch sein Oxydationsprodukt, die Brucinolon-(a)-säure³⁾, nachgewiesen. Dafür entsteht aus Brucinolon (b) mit alkohol. Kali wohl auf dem Wege über das Äthoxy-dihydro-brucinolon, ein weiteres Isomeres, das sog. Krypto-brucinolon⁴⁾. Die Oxydation von dessen Acetyl-derivat führt zu einer Säure, die wie die davon verschiedene aus Acetyl-brucinolon (a) eine Oxaminsäure ist, was für beide Ausgangsstoffe den Nachweis der Gruppe (a) $N.CO.CH:CH$ erbringt. Im Gegensatz dazu ist die Acetyl-brucinolon-(b)-säure eine Malonamidsäure mit der Anordnung $:N.CO.CH_2.CO_2H$, woraus auf die Gruppe $N.CO.CH_2.CH:C:$ in dem (b)-Isomeren zu schließen ist.

Bei der Dihydro-brucinonsäure und dem Iso-brucinolon beruht die Isomerie ziemlich sicher auf der sterisch entgegengesetzten Konfiguration an dem Molekül-Teil $R.CH(OH).CO.N:$ (b). Wahrscheinlich ist die β, γ -Lage der Lücken-Bindung wie im Brucinolon (b), aber der Nachweis durch Oxydation hat versagt. Ein anderes Mittel, die Zusammenhänge aufzuklären, konnte die Hydrierung der Lücken-Bindung sein. Sie sollte, wenn und soweit der Unterschied der Isomeren nur auf verschiedener Lage der C:C-Gruppe zum (a)N-Atom beruhte, zum gleichen Dihydro-derivat führen.

Dieses Ergebnis wurde jedoch nicht erzielt, und es war nach den bisherigen Theorien auch nur bei der (a)- und (b)-Form zu erwarten, deren vergleichende Hydrierung aus dem angegebenen Grunde nicht möglich war.

⁵⁾ N. Zelinsky u. M. Turowa, B. **65**, 1171 [1932].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 2149 [1924]; C. **1929**, II 1285.

¹⁾ B. **42**, 775 [1909].

²⁾ B. **45**, 220 [1912].

³⁾ B. **45**, 206, 2654 [1912], **47**, 370 [1914].

⁴⁾ B. **54**, 2177 [1921].