

Einwirkung von Natrium bzw. Silber auf 1.3-Dibrom-aceton-dimethylacetal.

Bei der Einwirkung von Natrium in Xylol auf dieses Ketal wurden nur harzige Produkte erhalten, wie im Falle des 1.3-Dichlor-aceton-acetals. Beim Erwärmen von 2.6 g Ketal mit 6 g molekularem Silber in Xylol-Lösung hatten im Laufe von 6 Stdn. nur 6.9% des eingesetzten Ketals reagiert (aus der entstandenen AgBr-Menge berechnet).

Hrn. Prof. Dr. N. J. Demjanow möchten wir auch an dieser Stelle für die rege Anteilnahme an unserer Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

Vorliegende Untersuchung wurde durch Unterstützung des Komitees der Chemisierung der Volkswirtschaft der U. d. S. S. R. gefördert.

**366. N. D. Zelinsky, B. A. Kasansky und A. F. Plate: Hydrierung der einfachsten Homologen des Cyclopentans unter Ringsprengung und Übergang in Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe.**

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chemie, Moskau, Staats-Universität.]

(Eingegangen am 8. Juli 1935.)

Wie von uns vor kurzem berichtet wurde<sup>1)</sup>, geht Cyclopentan in Gegenwart von platinierter Kohle und von einem Überschuß an Wasserstoff bei 300—310° quantitativ unter Ringsprengung in *n*-Pentan über. Solche Ringsprengung in cyclischen Systemen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und gewöhnlichem Wasserstoff-Druck in Gegenwart von Katalysatoren wurde schon früher in Systemen mit bedeutender Baeyer-scher Spannung, z. B. im Cyclopropan<sup>2)</sup>, im Dimethyl-cyclopropan<sup>3)</sup> und im Cyclobutan<sup>4)</sup>, beobachtet und durch die im Molekül herrschende Spannung erklärt. Andererseits sind viele Fälle bekannt, wo die Ringsprengung nicht nur in 3- und 4-, sondern auch in 5- und 6-gliedrigen Ringen bei starkem Wasserstoff-Druck und hohen Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren oder ohne solche zustandekommt. Hierher gehören z. B. die Untersuchungen von Orlow<sup>5)</sup> über Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Ringsystemen. Aus seinen Versuchen geht hervor, daß bei Temperaturen von etwa 450° und hohem Wasserstoff-Druck Kohlenwasserstoffe wie Inden, Fluoren, Acenaphthen, Chrysen hydriert werden, worauf die entstandenen Hydride sich unter Sprengung von 5- und 6-gliedrigen Ringen zersetzen; es entstehen dabei einfachere kondensierte Systeme oder sogar Homologe des Benzols mit Seitenketten.

<sup>1)</sup> Zelinsky, Kasansky u. Plate, B. **66**, 1415 [1933].

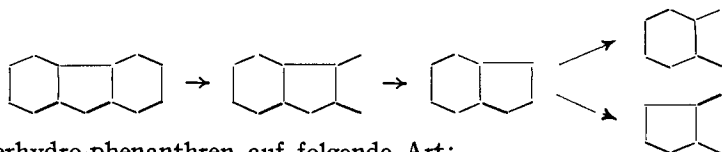
<sup>2)</sup> Tanatar, Ztschr. physikal. Chem. **41**, 735 [1902]; Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 283.

<sup>3)</sup> Zelinsky, B. **40**, 4743 [1907].

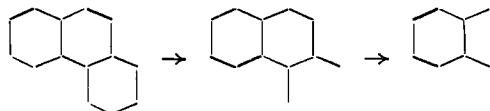
<sup>4)</sup> Willstätter, Bruce, B. **40**, 3988 [1907].

<sup>5)</sup> Orlow u. Belopolsky, B. **62**, 1226 [1929].

So zerfällt Perhydro-fluoren nach folgendem Schema:



und Perhydro-phenanthren auf folgende Art:



Solche Hydrierungs-Reaktionen kondensierter Kohlenwasserstoffe, nähern sich den Cracking-Reaktionen; bei Temperaturen von etwa 450° zersetzen sich die hydrierten 5- oder 6-Ringe, und die radikal-ähnlichen Reste binden den unter hohem Druck und demnach in großen Konzentrationen vorhandenen Wasserstoff, wodurch neue mono- oder polycyclische Systeme mit kleinerer Ringzahl gebildet werden.

Die von uns entdeckte Hydrierungs-Reaktion des Cyclopentans weist manche Eigentümlichkeiten auf, die sie von den oben beschriebenen Reaktionen unterscheiden. Einerseits wird Cyclopentan zu den beständigen cyclischen Systemen gerechnet, in denen die Baeyersche Spannung fast vollständig fehlt. Also kann die Ringsprengung nicht hauptsächlich durch diese Spannung hervorgerufen werden, wie es für Cyclopropan und Cyclobutan angenommen wird. Andererseits ruft weder die Hydrierungs-Temperatur, noch der angewandte Katalysator in Abwesenheit von Wasserstoff irgendwelche Veränderungen im Cyclopentan-Ring hervor, wie durch spezielle Versuche von uns festgestellt worden ist. Das für die Hydrierung komplizierter aromatischer Kohlenwasserstoffe vorgeschlagene Schema ist also in diesem Fall nicht aufrecht zu erhalten. Augenscheinlich vollzieht sich die Sprengung des Cyclopentan-Ringes an der Oberfläche des Katalysators nur in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff; zu den im Molekül herrschenden Spannungs-Verhältnissen steht diese Reaktion in keinen nahen Beziehungen.

In dieser Arbeit werden die Hydrierungs-Reaktionen der einfachsten Homologen des Cyclopentans: Methyl-, Äthyl- und Propyl-cyclopentan in Gegenwart von platinierter Kohle bei 305—315° beschrieben. Diese Kohlenwasserstoffe werden ebenso leicht wie Cyclopentan, und in manchen Fällen sogar leichter, zersetzt. Wegen der geringen, für unsere Untersuchung verfügbaren Kohlenwasserstoff-Mengen war es unmöglich zu bestimmen, welche Isomeren des betreffenden Paraffins bei der Zersetzung dieses oder jenes Cyclopentan-Kohlenwasserstoffs entstanden waren; trotzdem ließ sich eine Tendenz (besonders ausgeprägt war sie beim Methyl-cyclopentan) zur Bildung von *iso*-Formen und nicht von Isomeren mit normaler Struktur und höchstem Siedepunkt wahrnehmen. Methyl- und Äthyl-cyclopentan bilden bei der Hydrierung ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das auf Grund seines Siedepunktes nicht sehr kompliziert sein kann. Die Reaktion besteht in diesem Fall nur in einer Sprengung des Fünfringes. Propyl-cyclopentan wird auf eine kompliziertere Weise zersetzt; es werden dabei Kohlenwasserstoffe mit kleinerem Molekulargewicht gebildet, die Ringsprengung wird also von einer Zersetzung zu einfacheren Kohlenwasserstoffen begleitet. An

diesem Beispiel konnten wir einen Fall der destruktiven Hydrierung eines Kohlenwasserstoffs unter atmosphärischem Druck und nicht hoher Temperatur beobachten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Cyclopentan.

Cyclopentan (Sdp. 49—51°,  $n_D^{25.5} = 1.4057$ ) wurde 2-mal in Abwesenheit von Wasserstoff über platinierter Kohle in einem Kohlenoxyd-Strom bei 305—315° mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen in der Minute hinweggeleitet. Der Brechungsexponent des erhaltenen Kondensats war  $n_D^{20} = 1.4024$ ; der Siedepunkt hatte sich nicht verändert.

#### Methyl-cyclopentan.

Die Konstanten des Kohlenwasserstoffs waren: Sdp. 71—72.5° (745 mm),  $n_D^{15.5} = 1.4119$ ,  $d_4^{15.5} = 0.7505$ . Nach 3-maligem Überleiten in einem Wasserstoff-Strom über platinierter Kohle (20%) bei 305—310° mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen in der Minute wurde folgendes Produkt erhalten: Sdp. 60—63° (743 mm);  $n_D^{16.5} = 1.3770$ ;  $d_4^{16.5} = 0.6606$ ;  $M_D = 29.98$ , ber. für  $C_6H_{14}$  29.91.

0.1405 g Sbst.: 0.4323 g  $CO_2$ , 0.2014 g  $H_2O$ .

$C_6H_{14}$ . Ber. C 83.61, H 16.39. Gef. C 83.91, H 16.04.

Diese Eigenschaften stimmen sehr nahe mit den Konstanten des Isohexans (2-Methyl-pentan) überein, für die folgende Werte gegeben werden: Sdp. 60—61° (743 mm);  $d_4^{15} = 0.6580$ ;  $n_D^{20} = 1.3735$ . Normales Hexan siedet bei 69°.

#### Äthyl-cyclopentan.

Sdp. 100.5—101.5° (740 mm);  $n_D^{20} = 1.4202$ ,  $d_4^{20} = 0.7654$ . Nach 1-maligem Überleiten über denselben Katalysator wurde ein Produkt mit  $n_D^{18} = 1.3925$  erhalten. Nach wiederholter Hydrierung besaß der Kohlenwasserstoff folgende Eigenschaften: Sdp. 91—96° (748 mm);  $n_D^{19} = 1.3932$ ;  $d_4^{19} = 0.6967$ ;  $M_D = 34.32$ , ber. für  $C_7H_{16}$  34.52.

0.0934 g Sbst.: 0.2883 g  $CO_2$ , 0.1356 g  $H_2O$ .

$C_7H_{16}$ . Ber. C 83.89, H 16.11. Gef. C 84.18, H 16.25.

Normales Heptan siedet bei 98.2—98.5°. Das von uns erhaltene Produkt besteht aus einem Gemisch von Isomeren mit überwiegendem Gehalt an Isoformen.

#### Propyl-cyclopentan.

Sdp. 126—128° (739 mm);  $n_D^{18.5} = 1.4270$ ;  $d_4^{18.5} = 0.7789$ . Nach dem Überleiten über platinierter Kohle bei 300° wurde ein Katalysat mit  $n_D^{17} = 1.4050$  gewonnen. Nach wiederholtem Überleiten blieb das Reaktionsprodukt unverändert:  $n_D^{15} = 1.4062$ ; es siedete in weiten Grenzen zwischen 105—121°. Bei der fraktionierten Destillation wurde ein Hauptteil mit dem Sdp. 117—119° (740 mm) und  $n_D^{17.5} = 1.14045$  erhalten.  $d_4^{17.5} = 0.7177$ ;  $M_D = 38.94$ , ber. für  $C_8H_{18}$  39.14.

0.1559 g Sbst.: 0.4850 g  $CO_2$ , 0.2183 g  $H_2O$ .

$C_8H_{18}$ . Ber. C 84.10, H 15.90. Gef. C 84.84, H 15.67.

Normales Octan hat folgende Eigenschaften: Sdp. 125—125.6° (766 mm);  $d_4^{16} = 0.7046$ ,  $n_D^{17.6} = 1.3988$ ; 3-Äthyl-hexan: Sdp. 118.8—119°;  $d_{15}^{15} = 0.7175$ ,  $n_D^{25} = 1.3993$ . Auch in diesem Fall bestand ein überwiegender Teil des erhaltenen Kohlenwasserstoff-Gemisches aus Iso-octanen.

Da sich Propyl-cyclopentan im Vergleich mit den früheren Kohlenwasserstoffen bei der Hydrierung sehr stark verändert, wurde die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen wiederholt. Es wurde wieder Propyl-cyclopentan hergestellt; seine Konstanten waren: Sdp. 130—131.5° (751.3 mm);  $n_D^{21} = 1.4259$ ,  $d_4^{21} = 0.7755$ . In Gegenwart von platinierter Kohle (20% Pt) bei 250° blieb der Kohlenwasserstoff praktisch unverändert; bei 280—290° wurde ein Produkt mit  $n_D^{30.5} = 1.4076$ , das bei 108—125° überging, erhalten. Nach 1-maligem Überleiten bei 310—315° entstand ein Produkt mit  $n_D^{31.5} = 1.4035$  und einem Sdp. zwischen 83° und 130°. Für die erste Fraktion zwischen 83—115° waren  $n_D^{21} = 1.4030$  und  $d_4^{21} = 0.7150$ , für die zweite zwischen 115—130° waren  $n_D^{21} = 1.4132$  und  $d_4^{21} = 0.7396$ .

### 367. Kurt Leschewski und Ernst Podschus: Thermischer Abbau des Schwefels im blauen Ultramarin.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. August 1935.)

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns zusammen mit Heinz Möller<sup>1)</sup> über den systematischen Abbau von Ultramarinblau berichtet, der stufenweise in einer mit Anilin gesättigten Aniliniumchlorid-Lösung vor sich geht, wobei etwa die Hälfte des Schwefels und fast alles Alkali unter langsamer Auflösung des Krystall-Gefüges aus diesem entfernt werden, bis schließlich ein grauer, amorpher Körper zurückbleibt. Bezüglich des Schwefel-Anteils hatten diese Abbau-Folgen gezeigt, daß er größtenteils fest an das Alumosilicat-Gerüst des Ultramarins gebunden ist und sogar nach dem Einsturz des Krystall-Gitters noch an ihm haftet. Dieses Ergebnis wurde bestätigt durch die Veränderung von Ultramarinblau mittels siedender, hochkonzentrierter Natronlauge (l. c.), in der sich nach 5 Stdn. ein farbloses, krystallisiertes Alkali-alumosilicat mit eingelagertem, thionat-artigem Schwefel-Anteil bildet; vom ganzen Schwefel des Ultramarins bleibt auch hier etwas mehr als die Hälfte im neuen Krystall-Verband zurück. Nach unseren früheren Arbeiten<sup>2)</sup> über die Bedeutung des Alkalis und des Krystall-Gitters für die Konstitution und Farbe des blauen Ultramarins mußte der Schwefel-Abbau, der den Schwefel für sich, möglichst vollständig und unter Schonung der übrigen Bestandteile des Ultramarins zu erfassen hatte, die notwendige Ergänzung und den Abschluß unserer Struktur-Untersuchungen bringen. Wir haben diesen Abbau in der Weise vorgenommen, daß wir blaues Ultramarin im strömenden Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Temperatur-Stufen bis über die Festigkeits-Grenze seines Krystall-Gefüges hinaus erhitzt haben.

<sup>1)</sup> B. 67, 1684 [1934].

<sup>2)</sup> B. 65, 250 [1932]; Ztschr. anorgan. Chem. 209, 369, 377 [1932], 212, 420, 425 [1933], 220, 317 [1934].