

## 190. Costin D. Nenitzescu und Ecaterina Cioranescu: Über eine Ring-Erweiterung bei der katalytischen Dehydrierung eines Cyclopentan-Derivats.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Bukarest.]  
(Eingegangen am 21. März 1936.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß sich das Methyl-cyclopentan unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid bis zur Einstellung eines Gleichgewichts in Cyclohexan umwandelt. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob eine ähnliche Ring-Erweiterung nicht auch unter den Bedingungen der katalytischen Dehydrierung stattfindet. Sollte eine solche Reaktion auch bei einfachen Körpern eintreten, so wäre eine Erklärung für die von Diels<sup>2)</sup> beobachtete Entstehung des Chrysens aus Derivaten des Methyl-cyclopenteno-phenanthrens gefunden.

Es zeigte sich, daß das Methyl-cyclopentan beim Leiten über 18-proz. Pt-Kohle bei 310° und 350° unverändert bleibt. Dagegen erhielten wir aus 1-Methyl-hydrinden und 1-Methyl-hexahydro-hydrinden (I) bei der gleichen Behandlung stets geringe Mengen Naphthalin.

In einer inzwischen erschienenen Mitteilung von Ruzicka und E. Peyer<sup>3)</sup> wurden verschiedene Hydrinden-Derivate, darunter Methyl-hydrinden, der Dehydrogenierung mittels Selen und Pd-Kohle unterworfen, wobei unter 450° keine Einwirkung beobachtet wurde. Erst bei dieser Temperatur bildete sich stets Naphthalin auch in den Fällen, wo Homologe dieses Körpers zu erwarten gewesen wären, so daß eine tiefgreifende Umwandlung der Moleküle angenommen wurde.

In Anbetracht der Ergebnisse Ruzickas wiederholten wir unsere älteren Versuche mit einem Methyl-hydrinden, welches, gemäß seiner Darstellungsweise, kein Tetralin enthalten konnte, und erhielten dabei wieder Naphthalin. Unsere abweichenden Ergebnisse sind vielleicht durch eine spezifische Wirkung des Platins zu erklären. Wir glauben, daß die katalytische Dehydrierung als Reaktiv zur Erkennung des Sechsrings nicht mehr uneingeschränkt angewendet werden darf.

### Beschreibung der Versuche.

#### Methyl-hydrinden.

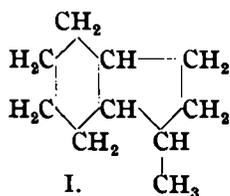
Zur Darstellung dieses Körpers gingen wir vom Acetophenon aus, das mit Brom-essigester und Magnesium nach Lindenbaum<sup>4)</sup> kondensiert wurde. Die erhaltene  $\beta$ -Methyl-zimtsäure wurde mit Natriumamalgam in die Methyl-hydrozimtsäure übergeführt, deren Chlorid dann mit Aluminiumchlorid in das 1-Methyl-3-indanon verwandelt wurde. Das daraus durch Clemmensen-Hydrierung erhaltene 1-Methyl-hydrinden besaß folgende Konstanten: Sdp. 186—187°;  $d_4^{20} = 0.9407$ ;  $n_D^{20} = 1.52742$ .

<sup>1)</sup> Nenitzescu u. Cantuniari, B. **66**, 1097 [1933].

<sup>2)</sup> Otto Diels u. Willy Gädke, B. **58**, 1231 [1925]; **60**, 141 [1927].

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta, **18**, 676 [1935]; C. **1935** II, 1001.

<sup>4)</sup> B. **50**, 1270 [1917].



## Hexahydro-1-methyl-hydrinden.

19.5 g Methyl-hydrinden wurden in Eisessig mit Pt-Schwarz hydriert, wobei 10.9 l Wasserstoff (ber. 10.6 l) aufgenommen wurden. Sdp. 182—183°;  $n_D^{20} = 1.46934$ ;  $d_4^{20} = 0.8763$ .

0.1266 g Sbst.: 0.4023 g CO<sub>2</sub>, 0.1462 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.69, H 12.92.

Zur Dehydrierung wurden beide Körper über Pt-Kohle bei 310° und 350° mit einer Geschwindigkeit von etwa 4 ccm in der Stunde geleitet. Beim Versuch bei 310° wurde das Produkt ein zweites Mal über den Katalysator geleitet. Aus dem Reaktionsprodukt wurde eine Fraktion 165—186° herausdestilliert und der Rückstand mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung geschüttelt, wobei Krystalle auftraten. Schmp. des Naphthalin-Pikrats 148°. Aus dem Pikrat wurde Naphthalin vom Schmp. 80° erhalten.

Die Ausbeute an Naphthalin betrug etwa 5% d. Th. Das Destillat vom Sdp. 165—186° ergab beim Schütteln mit Pikrinsäure-Lösung nur geringe Mengen Naphthalin-Pikrat. Nach dessen Entfernung und nach Waschen mit Natronlauge siedete die Hauptmenge zwischen 183—187°. Diese Fraktion, welche zum größten Teil aus Methyl-hydrinden bestand, wurde über Pt-Kohle geleitet, wobei sich wiederum Naphthalin im selben Verhältnis wie oben ergab.

### 191. A. Kusin: Enolisierung von Zuckern unter der Einwirkung verschiedener Basen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chem. von Prof. A. W. Stepanow am  
I. Moskauer Medizin. Institut.]  
(Eingegangen am 9. März 1936.)

In den zahlreichen, dem Studium der Alkali-Einwirkung auf Zucker gewidmeten Arbeiten (Nef<sup>1</sup>), Upson<sup>2</sup>), Lewis<sup>3</sup>), Evans<sup>4</sup>), Hirsch<sup>5</sup>), Euler<sup>6</sup>), Gabryelski und Marchlewski<sup>7</sup>), Ohle<sup>8</sup>) u. a.) finden wir häufig die Angabe, daß als erste Etappe einer solchen Einwirkung die Bildung der Enol-Form des einfachen Zuckers erscheint. Die Enol-Bildung wird gewöhnlich der Einwirkung des Hydroxyl-Ions zugeschrieben; dagegen finden wir in der Literatur fast gar keine Angaben über eine spezifische Wirkung der Kationen der untersuchten Alkalien, im Gegenteil findet sich in einigen Arbeiten die Angabe, daß verschiedene Alkalien die gleiche Einwirkung auf die einfachen Zucker ausüben. So weisen Lobry de Bruyn und van Ekenstein<sup>9</sup>) in ihren klassischen Arbeiten über das Gleichgewicht zwischen Glucose, Fructose und Mannose in alkalischen Lösungen darauf hin, daß sie, nachdem

<sup>1</sup>) A. 857, 214 [1907]; 408, 204 [1914].

<sup>2</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 47, 3019 [1925]; 48, 195 [1926].

<sup>3</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 837 [1928].

<sup>4</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 486, 2267 [1928]; 52, 4065 [1930]; Chem. Reviews 6, 281 [1929].

<sup>5</sup>) Ztschr. physikal. Chem. (B) 141, 387 [1929].

<sup>6</sup>) Ark. Kemi, Mineral. Geol. (B) 11, Nr. 8 [1933].

<sup>7</sup>) Biochem. Ztschr. 261, 393; 262, 248 [1933].

<sup>8</sup>) Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, München 1931.

<sup>9</sup>) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 203 [1895]; 16, 256 [1897].