

n-Buttersäure (XIII, g): 15°: $k_0 + k_v = 0.00625$; $K = 5.64$. — 25°: $k_0 + k_v = 0.0146$; $K = 5.11$. — 35°: $k_0 + k_v = 0.0330$; $K = 4.86$.

n-Valeriansäure (XIV, g): 15°: $k_0 + k_v = 0.00673$; $K = 5.345$. — 25°: $k_0 + k_v = 0.0158$; $K = 5.24$. — 35°: $k_0 + k_v = 0.0356$; $K = 4.76$.

n-Capronsäure (XV, g): 25°: $k_0 + k_v = 0.01591$; $K = 5.40$. — 35°: $k_0 + k_v = 0.0355$; $K = 4.96$.

n-Heptylsäure (XVI, g): 15°: $k_0 + k_v = 0.00631$; $K = 6.25$. — 25°: $k_0 + k_v = 0.0148$; $K = 5.51$. — 35°: $k_0 + k_v = 0.0326$; $K = 5.02$.

Bei einigen Parallel-Versuchen wurde einerseits von den freien Säuren, andererseits von ihren Methylestern ausgegangen. Von den angegebenen 2 Zahlen beziehen sich die erstgenannten auf die Versuche mit freien Säuren.

Methoxy-essigsäure bzw. deren Methylester: 15°: $k_0 + k_v = 0.00491, 0.00494$; $K = 3.72, 1/0.296 = 3.38$; $k_0 = 0.00376, 0.00381$; $k_v = 0.00115, 0.00113$. — 25°: $k_0 + k_v = 0.0121, 0.0126$; $K = 3.09, 1/0.314 = 3.18$; $k_0 = 0.00910, 0.00956$; $k_v = 0.00295, 0.00302$. — 35°: $k_0 + k_v = 0.0296, 0.0319$; $K = 2.93, 1/0.329 = 3.04$; $k_0 = 0.0221, 0.0240$; $k_v = 0.00754, 0.00789$.

β -Methoxy-propionsäure bzw. deren Methylester: 15°: $k_0 + k_v = 0.00219, 0.00218$; $K = 5.62, 1/0.178 = 5.62$; $k_0 = 0.00186, 0.00185$; $k_v = 0.000331, 0.000329$. — 25°: $k_0 + k_v = 0.00556, 0.00569$; $5.54, 1/0.1806 = 5.54$; $k_0 = 0.00471, 0.00482$; $k_v = 0.000850, 0.000870$. — 35°: $k_0 + k_v = 0.01345, 0.0145$; $K = 4.98, 1/0.196 = 5.10$; $k_0 = 0.0112, 0.0121$; $k_v = 0.00225, 0.00238$.

Die Parallel-Versuche mit den reziproken Reaktionen stimmen innerhalb der Versuchs-Fehler miteinander überein und stehen somit im Einklang mit den früheren Resultaten von Knoblauch, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 268 [1897]; Kistiakowsky, *ibid.* **27**, 250 [1897]; Goldschmidt, B. **28**, 3218 [1895], **29**, 2208 [1896].

Der Alfred Kordelinschen Stiftung danken wir für die gewährte Unterstützung zur Ausführung unserer Untersuchung.

250. J. I. Denissenko: Phenyl-cyclopentan und sein Verhalten bei der Hydrierungs-Katalyse (mitgeteilt von N. D. Zelinsky).

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.]
(Eingegangen am 20. April 1936.)

Nach der Spannungstheorie von v. Baeyer stellt das Cyclopentan, da es eine sehr geringe Ablenkung der Kohlenstoff-Valenzen ($0^\circ 44'$) aufweist, eines der beständigen cyclischen Systeme dar. Die Untersuchungen von N. D. Zelinsky und B. Kasanski¹⁾ erwiesen aber, daß der 5-gliedrige Ring des Cyclopentan-Moleküls unter den Bedingungen der Hydrierungs-Katalyse unbeständig und leicht sprengbar ist. Das Cyclopentan geht dabei in *n*-Pentan über.

Die vorliegende Arbeit nimmt sich zum Ziel, den Grad der Beständigkeit des 5-gliedrigen Ringes des Phenyl-cyclopentans unter den Bedingungen der Hydrierungs-Katalyse aufzuklären und die Produkte des katalytischen Zerfalls dieses Kohlenwasserstoffs zu untersuchen. Das von uns synthetisierte Phenyl-cyclopentan wurde der katalytischen Hydrierung unterworfen, indem es im Kontakt mit platinierter Aktiv-Kohle (Pt-Gehalt 12—15%) bei 300—310° hydriert wurde. Die Sprengung des 5-gliedrigen Ringes im Phenyl-cyclopentan erfolgt unter diesen Bedingungen noch leichter

¹⁾ Zelinsky, Kasanski u. Plate, Journ. allgem. Chem. **4**, 172 [1934] (russ.).

Nachdem das Phenyl-cyclopentan über Natrium destilliert worden war, zeigte es folgende Eigenschaften: Sdp.₇₆₀ 216—218°; $n_D^{19} = 1.5295$; $d_4^{19} = 0.9509$; gef. MD 47.50, ber. für $C_{11}H_{14}$ ($\frac{1}{3}$) MD 47.20.

Umwandlung des Phenyl-cyclopentans in ein Gemisch isomerer Amylbenzole durch katalytische Hydrierung.

Das Phenyl-cyclopentan mit den angegebenen Konstanten wurde 4-mal mit der Geschwindigkeit von 4 Tropfen je Min. im Wasserstoffstrom bei 305—310° durch ein mit platinierter Kohle (12% Pt) gefülltes Rohr geleitet.

Das aus dem Gemisch isomerer Amyl-benzole bestehende Katalysat siedete in weiten Grenzen zwischen 187° und 210°; es zeigte eine Refraktion von 1.4890 bei 18.5°. Nach wiederholter Fraktionierung wurden aus ihm 3 Kohlenwasserstoff-Fractionen gewonnen:

I. Fraktion: Sdp.₇₄₈ 186—190°; $n_D^{22} = 1.4785$; $d_4^{22} = 0.8478$.

II. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 191—192°; $n_D^{17} = 1.4845$; $d_4^{17} = 0.8566$.

Gef. MD 49.48. Ber. für $C_{11}H_{16}$ ($\frac{1}{3}$) MD 49.43.

III. Fraktion: Sdp.₇₆₀ 200—202°; $n_D^{19} = 1.4920$; $d_4^{19} = 0.8665$.

Gef. MD 49.55. Ber. für $C_{11}H_{16}$ ($\frac{1}{3}$) MD 49.43.

0.1840 g Sbst.: 0.6010 g CO_2 , 0.1782 g H_2O .

C_nH_{in-4} . Ber. C 89.19, H 10.81. Gef. C 89.07, H 10.77.

In der folgenden Tabelle sind die aus der Literatur bekannten Eigenschaften der einzelnen isomeren Amyl-benzole und die der bei der katalytischen Hydrierung des Phenyl-cyclopentans erhaltenen entsprechenden Kohlenwasserstoff-Fractionen nebeneinander aufgeführt:

| Isomere Amyl-benzole | Sdp. | n | d | Katalysat-Fractionen | Sdp. | n | d |
|---|------------------------|------------------|------------------|----------------------|------------------------|------------------|------------------|
| <i>n</i> -Amylbenzol ⁴⁾ .. | 200—201° bei 745 mm | 1.4943 20°, D | 0.8662 20°/4° | III. | 200—202° bei 750 mm | 1.4920 19°, D | 0.8665 19°/4° |
| Methyl-propyl-phenyl-methan ⁵⁾ | 191—193° | 1.4875 21°, D | 0.8594 21°/4° | II. | 191—192° bei 750 mm | 1.4845 17°, D | 0.8566 17°/4° |
| Diäthyl-phenyl-methan ⁶⁾ | 187° bei 753 mm | 1.4988 16°, D | 0.8755 15°/4° | I. | 186—190° bei 748 mm | 1.4785 22°, D | 0.8478 22°/4° |

Aus der Zusammensetzung kann man schließen, daß die III. Fraktion hauptsächlich aus *n*-Amylbenzol, die II. aus Methyl-propyl-phenyl-methan besteht; die I. Fraktion scheint ein Gemisch von Kohlenwasser-

⁴⁾ v. Braun u. Deutsch, B. 45, 2179 [1912]; Mailhe, de Godon, Bull. Soc. chim. France [4] 21, 62 [1917].

⁵⁾ A. Klages, B. 35, 3509 [1902].

⁶⁾ A. Klages, B. 36, 3693 [1903].

stoffen zu enthalten, dessen Siedepunkt dem des Diäthyl-phenyl-methans entspricht, das aber ein spezif. Gewicht und eine Refraktion aufweist, die von denen dieses Kohlenwasserstoffs verschieden sind. Infolge Materialmangels bestand keine Möglichkeit, die I. Fraktion näher zu charakterisieren.

In der Folge untersuche ich noch das Verhalten des Phenyl-cyclopentyl-äthans und des Phenyl-cyclopentyl-propans bei der Hydrierungs-Katalyse.

Zum Schluß spreche ich Hrn. N. D. Zelinsky, Mitgl. d. Akad., für die mir bei der Arbeit erwiesene Unterstützung meinen Dank aus.

Moskau, 2. 4. 1936.

251. H. G. Grimm und H. Metzger: Über Darstellung und Eigenschaften des Selenkohlenstoffs.

[Aus d. Forschungslaborat. Oppau d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 29. April 1936.)

Die vor kurzem von H. G. Grimm aufgestellte Systematik der binären chemischen Verbindungen¹⁾ führte u. a. zu der Frage, ob zwischen den verschiedenen nach der Bindungsart unterschiedenen Stoffklassen allgemein scharfe Grenzen oder allmähliche Übergänge existieren. Die vorhandenen Tatsachen deuten darauf, daß beide Extremfälle vorkommen, z. B. scharfe Grenze mit großen Eigenschafts-Sprüngen zwischen [C] und (N₂), zwischen (CO₂) und [SiO₂] und allmählicher Übergang in der Reihe AgF, AgCl, AgBr, AgJ. Durch energetische Rechnungen konnte sodann in einzelnen Fällen, z. B. bei [C] und (N₂), bei (CO₂) und [SiO₂], nachgewiesen werden, daß der tatsächlich existierende Zustand energetisch stark bevorzugt ist vor denkbaren anderen Zuständen (z. B. (C₂), [N]_{Diam.}, [CO₂]_{Quarz}, (SiO₂)). In der Reihe CO₂, CS₂, CSe₂, CTe₂ ließ sich sodann im einzelnen zeigen, daß zur Überführung von gasförmiger Kohlensäure in eine Verbindung vom Typus des SiO₂ bzw. des Diamanten ein Energieaufwand von etwa 58 kcal/Mol, bei CS₂ aber nur von 24 kcal/Mol erforderlich sein muß. Es ließ sich dadurch voraussehen, daß bei CSe₂ und CTe₂ dieser Energiebetrag noch kleiner ist, ja möglicherweise sein Vorzeichen wechseln kann, d. h. daß diese Stoffe dann unter gewöhnlichen Bedingungen Riesenmoleküle wie SiO₂ bilden könnten. Beide Stoffe CSe₂ und CTe₂ waren bisher noch unbekannt; die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war daher, die Darstellung dieser Stoffe zu versuchen und ihre Eigenschaften im Hinblick auf die eben geschilderten Zusammenhänge zu erforschen.

Versuche, den dem Schwefelkohlenstoff analogen Selenkohlenstoff darzustellen, wurden schon öfters unternommen, um so mehr, als die den Mer-

¹⁾ Angew. Chem. 47, 53, 594 [1934]; Ztschr. ges. Naturwiss. Naturphilos. Gesch. Naturwiss. Med. 1, 178 [1935].