

200. Hermann Suida und Alois Gemassmer: Kohlenwasserstoffe der Cyclopentanreihe.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule, Wien.]
(Eingegangen am 5. Mai 1939.)

Unter den zahlreichen Kohlenwasserstoffen des Erdöls nehmen die Abkömmlinge des Cyclopentans einen wichtigen Platz ein. Aus Erdölen wurden aber nur niedrig siedende Cyclopentane mit kurzen Seitenketten isoliert¹⁾. J. v. Braun²⁾ hat sich eingehend mit Cyclopentanverbindungen befaßt. Cyclopentane mit höherem Molekulargewicht (300—500), welches für die höhersiedenden Erdölkohlenwasserstoffe paßt, sind weder aus Erdölen isoliert, noch als Modellkörper synthetisch hergestellt worden. Diese Lücke im Schrifttum läßt sich mit der Schwierigkeit, längere Seitenketten in den Cyclopentanring einzuführen, erklären.

Tatsächlich stehen für diese Synthesen nur wenige Wege offen, die meist nur dann beschritten werden können, wenn die einzuführenden Ketten geringe Länge aufweisen, bei zunehmender Kohlenstoffzahl der Ketten jedoch immer mehr versagen. Die Entstehung von Cyclopentanen durch Ringverengung von Sechseringen ist zwar bekannt und wird auch technisch bei der Stabilisierung von Erdölfraktionen beschritten. Auch im natürlichen Erdöl bedeuten die Fünferinge das Endprodukt einer immer fortschreitenden Stabilisierung. Die Reaktionsbedingungen für Cyclisierung und Ringverengungen sind jedoch solche, daß einheitliche Stoffe kaum entstehen und daß Isomerisierungen und Absplitterungen gleichzeitig erfolgen können. Es ist also vorerst nicht möglich, leichter zugängliche analoge Cyclohexane mit längeren Ketten herzustellen und daraus durch Ringverengung die Cyclopentane. Auf diesem Wege sind reine einheitliche Körper nicht zu bekommen. Über die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Cyclopentane berichten lediglich D. Nenitzescu und J. P. Cantuniari³⁾, doch wurde dort ein leichter reagierendes Acylchlorid benützt. Unsere Versuche, Dodecylchlorid mit Methylcyclopentan in Reaktion zu bringen, scheiterten vollständig. Schärfere Bedingungen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion, die vielleicht ein Ergebnis zeigen konnten, mußten wegen der zu erwartenden Isomerisierungen vermieden werden. Auch die Fittig-Wurtzsche Synthese lieferte kein besseres Ergebnis. Sowohl Chlorcyclopentan mit Halogenalkylen als auch Halogen-cyclopentylcyclopentane untereinander erwiesen sich nicht geeignet für die Synthese von Alkylcyclopentanen oder von Polycyclopentanen. Entweder erfolgte keine Reaktion oder es wurde unter schärferen Bedingungen Chlorwasserstoff abgespalten und es trat Verharzung ein. Dagegen haben wir durch Grignardierung, wie schon einmal bei einer ähnlichen Arbeit⁴⁾, ausgezeichnete Ergebnisse erhalten, wenn die Reaktionen unter bestimmten Bedingungen (s. w. u.) durchgeführt wurden.

¹⁾ Vergl. E. Waldmann „Erdölbestandteile“, Österr. Petrol.-Inst.; Oe. P. I.-Veröffentlichung Nr. 9, Wien 1937.

²⁾ B. **44**, 661 [1911]; **63**, 2608 [1930]; **65**, 883 [1932]; **66**, 1499 [1933]; **67**, 214, 1696, 1739 [1934]; **70**, 1750 [1937]; Petroleum **28**, Nr. 50 [1932]; Chem.-Ztg. **59**, 485 [1935]; Öl u. Kohle **1937**, S. 799—802; **1938**, S. 283. ³⁾ B. **65**, 807—812 [1932].

⁴⁾ Vergl. H. Suida u. H. Planckh, B. **66**, 1445 [1931]. Siehe auch: G. Chavanne u. P. Becker, Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 591—604 [1927]; J. Mc. Arthur Harris jun., Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2519 [1928]; N. D. Zelinsky, S. E. Micklina u. M. S. Eventowa, B. **66**, 1422—1426 [1933].

Auf diese Weise konnten wir aus Cyclopentanon, aus Cyclopentyl-cyclopentanon und aus Dicyclopentyl-cyclopentanon mit beispielsweise Oktadecylchlorid glatt die Oktadecyl-cyclopentanole erhalten, die durch Behandlung mit Kaliumbisulfat in die Oktadecylcyclopentane übergeführt wurden. Die Überführung in die Oktadecylcyclopentane erfolgte in Eisessig mit Wasserstoff in der Schüttelente und mit Platinmohr, da Palladium auf Bariumsulfat zu träge wirkte. Hexadecylchlorid lieferte ebenso glatte Ergebnisse. Auch Myricylbromid ließ sich in Reaktion bringen, doch zeigten sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches vorerst große Schwierigkeiten und es gelang bisher nicht, ein reines einwandfreies Produkt zu erhalten. Prinzipiell muß aber auch dies gelingen. Cyclopentyl- und Dicyclopentyl-cyclopentanon reagieren immer uneinheitlicher. Mit Zunahme der Ringzahl treten immer stärkere Verluste — offenbar durch Enolisierung der Ketone ein. Die Enole reagieren dann unter Bildung des aliphatischen Kohlenwasserstoffs. Wenigstens konnten jeweils beträchtliche Mengen Oktadecan isoliert werden. Außerdem tritt erhebliche Reduktion des Pentanons zum Pentanol ein.

Für die quantitative Bestimmung der Doppelbindung im Alkylcyclopenten erwies sich die Jodzahl nach der Schnellmethode von Margosches und zwar mit der von E. Galle und M. Böhm⁵⁾ vorgeschlagenen Änderung als durchaus brauchbar.

Auch Methylcyclopentanon lieferte ebensolche Ergebnisse, wie Cyclopentanon.

Es bestünde kein Einwand, die Methodik gleichsam umzukehren und die Grignard-Verbindung des Chlorcyclopentans mit aliphatischen Ketonen umzusetzen; so könnten Cyclopentane mit verzweigten Seitenketten erhalten werden. Die Versuche mit Palmiton ergaben aber dessen vollständige Reduktion zum Palmitol. Erst nach diesem Fehlschlag kam uns die Arbeit von M. S. Kharash und S. Weinhouse⁶⁾ in die Hände, in welcher die reduzierende Wirkung von Grignard-Verbindungen auf gewisse Carbonylverbindungen behandelt wird. Sie fanden gerade beim Cyclopentylmagnesiumbromid ein Maximum der Reduktionsfähigkeit (94%) gegenüber Benzophenon.

Als Vergleichskörper zum Oktadecylcyclopentan bzw. zum Oktadecylmethylcyclopentan wurden das schon anderwärts beschriebene Oktadecylcyclohexan⁷⁾ und das Oktadecyldecylbenzol neuerdings hergestellt. Die Konstanten der ersten Verbindung schienen uns nicht ganz in die Reihe zu passen und wir erklären dies durch die Herstellungsweise (Druckhydrierung des Benzolderivates). Wir haben die Verbindung ebenfalls durch Grignardierung des Cyclohexanons mit Oktadecylchlorid usw. gewonnen und konnten die tatsächlich z. Tl. nicht stimmenden Werte Mikeskas richtigstellen. Bei der Hydrierung unter so scharfen Bedingungen (etwa 20° unter dem Siedepunkt bei Normaldruck) sind Zersetzungen und auch Umlagerungen nicht auszuschalten, weshalb die Werte Mikeskas z. Tl. abweichend sein mußten.

Für die Herstellung des Oktadecylbenzols benützten wir zwei Methoden, mit Aluminiumchlorid über das Stearinsäurechlorid und folgende Reduktion

⁵⁾ Erdöl und Teer 8, S. 76 u. 91 [1932].

⁶⁾ C. 1938 I, 2709.

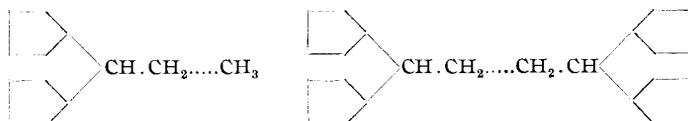
⁷⁾ L. A. Mikeska, Ind. engin. Chem. 1936, S. 970—984.

nach Clemmensen, andererseits unmittelbar über das Oktadecylchlorid. In beiden Fällen erhielten wir das gleiche Produkt, dessen Kennzahlen mit denen Mikeskas übereinstimmten.

Cyclopentane mit zwei längeren Seitenketten oder verzweigte Gebilde dieses Bereiches mit entsprechend höherem Molekulargewicht wurden bisher nicht hergestellt. Wir haben die Möglichkeit ihrer Herstellung überprüft und geben die Ergebnisse dieser Überprüfung bekannt, wiewohl wir bisher nur feststellen konnten, daß die Wege zum Ziele führen. Einwandfrei reine Körper können wir noch nicht beschreiben.

J. Rinkes⁸⁾ zeigte kürzlich, daß Alkylcyclopentanol bzw. das daraus durch Wasserabspaltung herstellbare Alkylcyclopenten mit Nitrosylchlorid eine Verbindung liefert, welche sich in ein Alkylcyclopentanon überführen läßt. Es war nicht sicher, ob sich diese Reaktionsfolge auch bei einem Cyclopentanol mit längerer Seitenkette durchführen ließe. Wir wählten das Dodecylcyclopentanol, das wir auf die oben beschriebene Weise herstellten und ahmten die Reaktionsfolge J. Rinkes nach. Wir kamen anscheinend auch zum Dodecylcyclopentanon, haben es aber bisher nicht genügend rein erhalten, um die beabsichtigte nachstehende Synthese auszuführen. Ein solches Alkylcyclopentanon müßte sich ja neuerdings grignardieren lassen und es würde sich damit ein Weg zu den bisher unzugänglichen Dialkylcyclopentanen mit zwei längeren Seitenketten bieten.

Für die Herstellung von Di- und vielleicht auch für Tetra-cyclopentylalkyle könnte der von S. Landa und R. Riedl⁹⁾ beschrittene Weg benützt werden, die aus Palmitin-, Stearin- und Behensäureestern relativ hoch-



molekulare Isoparaffine durch Grignardierung erhielten. Wir haben uns überzeugt, daß Chlorcyclopentan glatt eine Grignard-Verbindung liefert, die mit Estern reagiert.

Beschreibung der Versuche.

Cyclopentanon und Methylcyclopentanon wurden aus Adipinsäure bzw. β -Methyl-adipinsäure hergestellt, 1-Cyclopentenyl-cyclopentanon-(2) und 1.3-Dicyclopentenyl-cyclopentanon-(2) nach O. Wallach¹⁰⁾.

Cyclopentenyl-cyclopentanon gef. Sdp.₃ 84°.

Dicyclopentenyl-cyclopentanon gef. Sdp.₃ 154°.

Hydrierung mit Pd-Katalysator im Autoklaven bei 80°; Reinigung durch mehrfache Vakuumdestillation.

Cyclopentyl-cyclopentanon gef. Sdp._{8,5} 90°; n_D^{20} 1.4763.

Dicyclopentyl-cyclopentanon gef. Sdp.₁₂ 167°; n_D^{20} 1.4956.

⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 176—178 [1938].

⁹⁾ Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **2**, 520 usw. [1930].

¹⁰⁾ A. **389**, 179 [1896]; B. **29**, 2964 [1896].

1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2)¹⁰) aus dem -pentanon mit Natrium; Ausb. 95%; gef. Sdp.₁₁ 107°; Schmp. 20°.

1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanol-(2)¹⁰), Ausb. 95%; gef. Sdp.₁₃ 171°; Schmp. 68°.

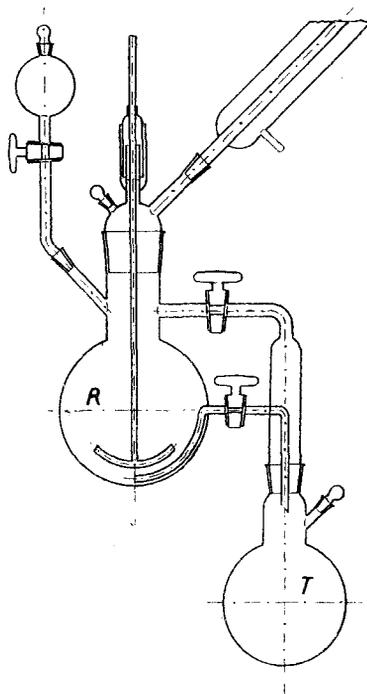
1-Cyclopentyl-2-chlor-cyclopentan aus dem Alkohol mit Chlorwasserstoff und 1% Chlorzink, Fraktionierung im Vakuum. Gef. Sdp.₂₂ 97°; d_4^{20} 0.9611; Cl. 18.6% (ber. 18.5); wasserhelle Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch.

1.3-Dicyclopentyl-2-chlor-cyclopentan aus dem Alkohol wie oben; gef. Sdp._{13.5} 158°; d_4^{20} 0.9542; Cl 14.8% (ber. 14.75); flüssig.

Myricylalkohol gef. Sdp._{0,001} 254°; Schmp. 85.3°.

Zur Grignardierung: Halogenalkyle mit längerer Kette bereiten bei der Grignardierung erheblichere Schwierigkeiten. Allzuleicht kuppeln zwei gleiche Reste, und es entstehen die Kohlenwasserstoffe mit doppelter Kohlenstoffanzahl. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit ist hier besonders groß. Wir benutzten einen „Gilman-Katalysator“ und legierten das Magnesium mit 14% Kupfer. Zum bequemen und völligen Ausschluß der Feuchtigkeit benutzten wir eine Gefäßanordnung, die wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit hier angegeben wird.

Ein Trocknungskolben T wird durch ein absperrbares Heberrohr und ein absperrbares Destillierrohr mit dem Reaktionskolben R verbunden. In T ist reichlich Natriumdraht vorhanden. Über Natrium getrockneter Äther wird in T eingeführt und so lange durch die ganze Apparatur getrieben, bis diese auch die letzten Reste anhaftender Feuchtigkeit an den Äther abgegeben hat, der in T immer wieder absolut wasserfrei gemacht wird. Dann wird der Kolben R in entsprechender Reihenfolge durch den Füllstutzen bzw. das Trichterrohr mit dem Reaktionskomponenten beschickt; in unserem Falle wurde Äther durch Destillation bei abgesperrtem Heberrohr erst zugeführt, als die Reaktion im Kolben R schon kräftig eingesetzt hatte.



Oktadecylcyclopenten, C₂₃H₄₄, aus Cyclopentanon und Oktadecylchlorid; Grignardierungsprodukt nach Zerlegung vom unveränderten Cyclopentanon durch Vakuumdestillation getrennt; Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat; Fraktionierung des rohen Oktadecylcyclopentens vom Sdp.₃ 150° bis 184°. Fraktion 169—184° mit Essigester entparaffiniert, dann neuerdings fraktioniert, Hauptfraktion Sdp.₃ 173—174°; gelbliche Flüssigkeit, die bei 19° erstarrt. Jodzahl 77 (ber. 80.5); Mol.-Refr. 318 (ber. 320); d_4^{20} 0.8462.

Oktadecylcyclopentan, $C_{28}H_{46}$, aus dem —en mit Wasserstoff in Eisessig (Pt). 2-mal über Natrium im Vak. destilliert, aus Essigester mehrfach umkristallisiert. Farblose Flüssigkeit (Krystallmasse) Sdp.₃ 175—176°; Schmp. 23°; d_4^{20} 0.8340; n_D^{20} 1.4583; Mol.-Refr. 105.6 (ber. 106.2); Oberflächenspannung¹¹⁾ 26.35 dyn/cm; Mol.-Gew. 320.5 (ber. 322); gef. C 85.64, 85.58 (ber. 85.6); H 14.35, 14.39 (ber. 14.38).

1-Methyl-3-oktadecyl-cyclopenten, $C_{24}H_{46}$, aus Methylcyclopentan wie vorher. Rohprodukt Sdp.₂ 145—189°, entparaffiniert, fraktioniert, Hauptfraktion Sdp.₂ 179°; Schmp. 18°; d_4^{20} 0.8482; Jodzahl 75 (ber. 77); Mol.-Gew. 329 (ber. 334).

1-Methyl-3-oktadecyl-cyclopentan, $C_{24}H_{48}$, durch Hydrierung des vorigen, Fraktionierung, Umkristallisieren aus Essigester. Sdp._{0.001} 161—162°; Schmp. 21.5°; d_4^{20} 0.8338; n_D^{20} 1.4599; Mol.-Refr. 110.5 (ber. 110.8); Oberflächenspannung¹¹⁾ 26.45 dyn/cm; Mol.-Gew. 334.5 (ber. 336); gef. C 85.61, 85.55 (ber. 85.6); H 14.49, 14.43 (ber. 14.38).

1-Oktadecyl-2-cyclopentyl-cyclopenten, $C_{28}H_{52}$, aus 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) und Oktadecylbromid, Entparaffinierung mit Essigester und Fraktionierung. Sdp._{0.001} 145—204°; Fraktion 185—204° neuerdings fraktioniert liefert Hauptfraktion Sdp._{0.001} 196—197°; Schmp. ~5—10°; d_4^{20} 0.8901; Jodzahl 64 (ber. 65.2); Mol.-Gew. 382 (ber. 388).

1-Oktadecyl-2-cyclopentyl-cyclopentan, $C_{28}H_{54}$, aus vorigem durch Hydrierung. Sdp. 197°; Schmp. ~18°; d_4^{20} 0.8684; n_D^{20} 1.4772; Mol.-Refr. 126.9 (ber. 127.2); Mol.-Gew. 388 (ber. 390); C 85.91, 85.65 (ber. 86.06); H 13.99, 13.96 (ber. 13.94).

1-Oktadecyl-2.5-dicyclopentyl-cyclopenten, $C_{33}H_{60}$, aus 1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanon-(2) und Oktadecylchlorid durch Grignardierung. In dem durch Destillation abgetrennten Keton, das nicht in Reaktion getreten war, wurden wesentliche Mengen Dicyclopentyl-cyclopentanol nachgewiesen. Wasserabspaltung mit Bisulfat und Entparaffinierung. Sdp._{0.001} 225 bis 227°; Schmp. unter 10°; d_4^{20} 0.9041; Jodzahl 60 (ber. 56.6); Mol.-Gew. 451 (ber. 456.5); schwach gelbes Öl. Für die Überführung in den gesättigten Kohlenwasserstoff mangelte es an Substanz.

Oktadecylcyclohexen, $C_{24}H_{46}$, aus Cyclohexanon und Oktadecylchlorid durch Grignardierung. 45% Ausbeute; 23% Oktadecylchlorid, Oktadecan, Oktadecen; 18% Hexatriacontan. Sdp.₃ 179—180°; Schmp. 20°; d_4^{20} 0.8458; Jodzahl 79 (ber. 77); Mol.-Gew. 330 (ber. 334).

Oktadecylcyclohexan¹²⁾, $C_{24}H_{48}$, aus vorigem durch Hydrierung. Sdp.₃ 180°; Schmp. 23.5°; d_4^{20} 0.8335; n_D^{20} 1.4601; Mol.-Refr. 110.5 (ber. 110.8); Mol.-Gew. 338 (ber. 336); Oberflächenspannung¹¹⁾ 25.7 dyn/cm; C 85.6, 85.55 (ber. 85.6); H 14.37, 14.36 (ber. 14.38). Die stärksten Abweichungen gegenüber den Werten von Mikeska finden sich beim Schmelzpunkt und bei der Viscosität (gef. bei 100° F (Fahrenheit) 7.96 cst; 210° F 2.67 cst. Mikeska 13.24 cst und 3.39 cst).

¹¹⁾ Steighöhenmethode; in allen Fällen bei 30° bestimmt. Vergl. a.: M. Freund, Oberflächenspannungsmessungen an Schmierölen, „Petroleum“ **1939**, S. 295 usw.

¹²⁾ L. A. Mikeska a. a. O.; vergl. a. P. van Romburgh, A. G. van Veen u. A. J. Haagen, C. **1930** II, 2907 (F = 35°); G. Hugel, Chim. et Ind. **26**, 1282—1288 [1931].

Oktadecylbenzol¹³⁾, C₂₄H₄₂, aus Benzol und Stearinsäurechlorid mit nachfolgender Reduktion (I), aus Benzol und Oktadecylchlorid (II) nach Friedel-Crafts.

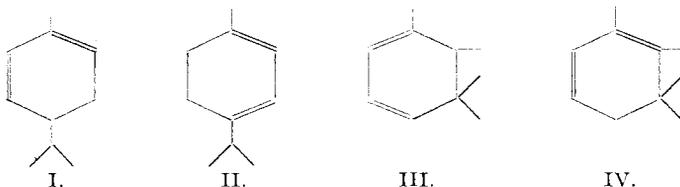
I	II	Mikeska	Krafft u. Weinlandt	ber.
Sdp. ₃ 183°	180—181°	—	249° (Sdp. ₁₆)	—
Schmp. 30°	25—26°	35—36°	36°	—
d ₄ ²⁰ 0.8563	0.8566	0.8540 (77° F)	—	—
n _D ²⁰ 1.4828	1.4826	1.4812 (77° F)	—	—
Mol.-Refr. 110.1	110	110.4	—	109.4
Mol.-Gew. 329	327.5	—	—	330

201. Kurt Hultzsch: Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Terpenkohlenwasserstoffe.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Chem. Fabriken, Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich.]

(Eingegangen am 12. Mai 1939.)

Die Terpenkohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen lagern, wie Diels, Alder und Mitarbeiter^{1) 2)} gezeigt haben, Maleinsäureanhydrid unter Wärmeentwicklung leicht und schnell nach dem Prinzip der Diensynthese an, wobei sich hydrierte und substituierte Phthalsäureanhydride mit einer Brückenbindung bilden. In dieser Weise reagieren neben α -Phellandren (I) und α -Terpinen (II) auch α -(III) und β -Pyronen (IV), zwei aus α -Pinen (V) darstellbare monocyclische Umwandlungsprodukte mit konjugierten Doppelbindungen³⁾.



Aber auch die Terpenkohlenwasserstoffe, welche keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, geben mit Maleinsäureanhydrid Anlagerungsverbindungen, die beide Komponenten im Verhältnis 1:1 enthalten. Wie vor einiger Zeit in einem anderen Zusammenhang mitgeteilt wurde⁴⁾, gelang

¹³⁾ L. A. Mikeska a. a. O.; F. Krafft, B. **19**, 2984 [1886]; F. Krafft u. St. Weilandt, B. **29**, 1326 [1896]; N. K. Adam, Proceed. Roy. Soc. [London] Ser. A. **103**, 676—687; C. **1923** III, 1294; F. Seidel u. O. Engelfried, B. **69**, 2567 [1936]; Vergl. a. die während der Drucklegung erschienene Arbeit von H. Gilmann u. J. A. V. Turck jr., C. **1939** I, 3546.

¹⁾ O. Diels u. K. Alder, A. **460**, 98 [1928].

²⁾ O. Diels, W. Koch u. H. Frost, B. **71**, 1163 [1938].

³⁾ G. Dupont u. R. Dulou, Compt. rend. Acad. Sciences **201**, 219 [1935]; **202**, 1861 [1936]; Angew. Chem. **51**, 755 [1938].

⁴⁾ K. Hultzsch, Angew. Chem. **51**, 921 [1938].