

442. N. Zelinsky: Über Cyclopentancarbonsäure und Chlorcyclopentan.

[Laboratorium für Organische Chemie der K. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

Unsere Kenntnisse über die Cyclopentan-carbonsäure sind sehr beschränkt. Wislicenus und Gärtner¹⁾ konnten sie wegen Mangel an Substanz nur unvollkommen studieren; von ihren Eigenschaften geben sie nur die Siedetemperatur 214—215° an und besprechen einige Salze. Ich habe die Cyclopentancarbonsäure aus Chlorcyclopentan mittels der magnesiumorganischen Verbindung und Kohlensäure erhalten. Chlorcyclopentan, das bisher unbekannt war, wurde von mir aus synthetischem Cyclopentanol von Wislicenus²⁾ durch Einwirkung von gesättigter Salzsäure bei 110° erhalten. Es siedet bei 114.5—115° (korr.).

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 1.0051 \\ n_D^{20} = 1.4510 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 27.96. \\ \text{Ber. für } C_5H_9Cl = 27.96. \end{array}$$

In letzter Zeit ging ich bei der Darstellung dieses Chlorids auch von käuflichem Adipinketon (von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München) aus; es erwies sich, daß dieses, durch die Bisulfitverbindung gereinigt, ca. 60% Adipinketon von der Siedetemperatur 130—132° enthält. Die Hauptfraktion (130—131°) hat ein bedeutend höheres spezifisches Gewicht ($d_4^{20} = 0.9478$), als das entsprechende synthetische Präparat. Nichtsdestoweniger kann das einmal gereinigte käufliche Cyclopentanon als brauchbares Material, dem nur kleine Mengen höherer und leichterer ketonartiger Substanzen beigemischt sind, angesehen werden. Der aus diesem Keton durch Reduktion dargestellte Alkohol siedete bei 140.5—141° (korr.) und hatte

$$d_4^{20} = 0.9441 \text{ und } n_D^{20} = 1.4521,$$

und das aus letzterem auf oben erwähnte Weise gewonnene Chlorid besaß den Sdp. 114.5—115.5° (korr.) und $d_4^{20} = 1.0053$.

Diese Zahlen stimmen fast genau mit denjenigen für die synthetischen Präparate überein.

Cyclopentancarbonsäure.

21 g (0.2 Mol.) Chlorcyclopentan wurden unter den üblichen Bedingungen mit Magnesium und Kohlensäure in Reaktion

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 337, 340. ²⁾ loc. cit.

gebracht; es resultierten 12.5 g vollkommen reiner Säure, die unter 11 mm Druck bei 104° und unter gewöhnlichem Drucke bei 215.5—216° (korr.) siedete.

$$d_4^{20} = 1.0510; n_D^{18} = 1.4534.$$

$$\text{Mol.-Refr.} = 29.35; \text{ber. für } C_6H_{10}O_2 = 29.32.$$

Hervorstechend sind die hohen spezifischen Gewichte des Chlorcyclopentans und der Cyclopentancarbonsäure; sie sind höher, als diejenigen des Chlorcyclohexans und der Hexahydrobenzoesäure¹⁾.

Zur Charakteristik der Cyclopentancarbonsäure wurde durch aufeinander folgende Einwirkung von Phosphortrichlorid und Ammoniak das Amid dargestellt, welches nach zweimaliger Krystallisation aus wäßrigem Methylalkohol bei 179° (korr.) schmilzt und glimmerähnliche, ziemlich große Platten vorstellt.

443. N. Zelinsky: Über Hexahydrophenyl-äthanol und Cyclopentyl-carbinol.

[Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der K. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

1-Hexahydrophenyl-äthanol-(2).

134 g Hexahydrobenzyljodid mit dem Sdp. 82—83° bei 10 mm wurden mit 14.4 g Magnesium in Gegenwart von absolutem Äther in Reaktion gebracht. Danach wurden allmählich 18 g gut zerriebenes Trioxymethylen hinzugegeben. Nach 14-stündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt, mit Essigsäure angesäuert und die ätherische Lösung des entstandenen Alkohols mit Kalilauge gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation des gewonnenen Produktes gingen unter 12 mm Druck ca. 30 g zwischen 97—100° über. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Alkohol bei 206—207° (745 mm). Zwei Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

$$C_8H_{16}O. \quad \text{Ber. C } 74.87, \quad \text{H } 12.49.$$

$$\text{Gef. } \gg 74.62, 75.06, \gg 12.48, 12.53.$$

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{20} = 0.9153 \\ n_D^{20} = 1.4647 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr.} = 38.68. \\ \text{Ber. für } C_8H_{16}O = 38.35. \end{array}$$

Die Konstitution des Hexahydrophenyl-äthanol ist folgende: $C_6H_{11}.CH_2.CH_2.OH$. Sein Geruch ist angenehm-aromatisch, an Rosenöl erinnernd.

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 35, 2689 [1902]; 40, 2067 [1907].