

Chromoisomerie dieser Salzreihe angegriffen hatte, hat er bereits meinen ersten Nachweis von der Unhaltbarkeit seiner Ansicht¹⁾ unbeachtet gelassen, da er in seiner Antwort²⁾ von der sogenannten Chromoisomerie dieser Salze spricht, zu deren experimenteller Behandlung er sich nunmehr berechtigt fühle. Zum dritten Male³⁾ endlich wiederholt Hr. Kehrmann durch seinen oben angeführten Satz eine ihm als unrichtig nachgewiesene Behauptung, ohne sie auch nur durch eine einzige experimentelle Tatsache zu stützen.

Ich begnüge mich hiermit, eine derartige Behandlung wissenschaftlicher Fragen charakterisiert zu haben, und erkläre nur noch, daß durch meine letzten Versuche wohl für jeden Leser einwandfrei erwiesen worden ist, daß das fragliche Jodid kein sogenanntes Chinhydronsalz sein kann.

456. Wl. Ipatjew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation der Phenole mit ungesättigter Seitenkette. XXVI.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]
(Eingegangen am 31. Oktober 1913.)

Wie aus meinen Versuchen folgt, kann bei der Hydrogenisation der Doppelbindung wie in der Seitenkette, so auch im Kern, das Kupferoxyd als Katalysator dienen, bei Anwendung von CuO erfordert diese Reaktion eine Temperatur von 270—300° und der Benzolkern bleibt unberührt. Die diesbezüglich angestellten Versuche mit verschiedenen Phenolen und deren Äthern, welche eine Seitenkette mit Äthylenbindung enthielten, wie z. B. Anethol, Eugenol u. a., haben gezeigt, daß bei Anwendung von reduziertem Nickel als Katalysator und bei Hydrogenisation unter Druck eine Sättigung der Doppelbindung und dann erst die Hydrogenisation des aromatischen Kerns erreicht werden kann. Die Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung findet erst bei 95° statt und erreicht eine große Geschwindigkeit bei Anwendung einer Rührvorrichtung zum Vermengen des Katalysators mit der Flüssigkeit. Zurzeit befindet sich an meinem Apparat für hohen Druck eine besondere Rührvorrichtung, welche mechanisch in Gang gebracht wird. Sie kann bei Drucken bis 50 Atm. andauernd in Betrieb bleiben; der Mechanismus, welcher sie in Bewegung bringt, ist einfach und verdirbt nicht während des Versuchs. Überhaupt ist die Handhabung mit meiner Rührvorrichtung viel bequemer als mit der von Wer-

¹⁾ Ebenda S. 692. ²⁾ Ebenda S. 1220. ³⁾ Ebenda S. 344, 1220, 2820.

chowsky, welche durch einen Elektromagneten in Betrieb gesetzt wird. Die Rührvorrichtung von Werchowsky ermöglicht das Arbeiten bei hohem Druck, aber bei flüchtigen Substanzen und bei hohen Temperaturen wird das Arbeiten damit schwierig. In den Laboratorien ist für die meisten Versuche ein Druck von 30—50 Atm. genügend und wenn ich in meinen Untersuchungen Drucke bis 100 Atm. angewandt habe, so geschah es deswegen, um größere Mengen Substanz in Reaktion zu bringen. Die Reaktion geht auch bei 20—30 Atm. sehr gut von Statten; hierbei ist aber nicht außer Acht zu lassen, daß für jede Reduktions-Reaktion ein Minimaldruck, unterhalb welchem die Reaktion nicht vonstatten gehen kann, existiert.

Nach der Hydrogenisation der Doppelbindung bei 100° kann das reduzierte Nickel den Kern von 185—190° ab hydrieren. Bei dieser Temperatur und diesem Druck findet die Anlagerung von 6 Wasserstoffatomen an den Kern statt und außerdem in allen untersuchten Fällen die Reduzierung einer Hydroxyl- oder Methoxylgruppe, so daß die Wertigkeit des zu hydrierenden Phenols um eins vermindert wird.

Anethol, $C_6H_4(O.CH_3).CH_3.CH:CH_2$. 30 g wurden mit 3 g reduziertem Nickel in ein Glasrohr gebracht; letzteres wurde in den Apparat für hohe Drucke gesetzt und dann Wasserstoff bis 50 Atm. eingepreßt. Die Reaktion verlief bei 95° innerhalb 4 Stunden unter andauerndem Rühren. Das Reaktionsprodukt ging völlig bei 212—214° (766 mm) über, besaß $d_{20} = 0.9462$, entfärbte weder Kaliumpermanganat noch Brom und erwies sich nach der Analyse als Dihydro-anethol, $C_6H_4(C_3H_7).O.CH_3$.

0.1797 g Sbst.: 0.5303 g CO_2 , 0.1465 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 80.41, » 9.06.

Wenn das Dihydro-anethol einer zweiten Hydrogenisation in Gegenwart von Nickel bei 200° 20 Stunden lang unter Rühren unterworfen wird, so stellt das erhaltene Produkt nach seinen Eigenschaften und der Analyse das Hexahydro-propyl-benzol dar. Es siedete bei 160° (760 mm), besaß $d_{20} = 0.8082$.

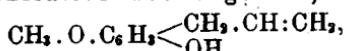
0.1902 g Sbst.: 0.6008 g CO_2 , 0.2418 g H_2O .

C_9H_{18} . Ber. C 85.71, H 14.28.

Gef. » 86.14, » 14.12.

Folglich findet beim Hydrieren Abspaltung der Methoxylgruppe statt.

Die Hydrogenisation des Eugenols,



wurde zuerst unter denselben Bedingungen, wie beim Anethol angegeben, unter Rühren ausgeführt. Nach 2—3 Stunden (bei 92°) wurde

in ausgezeichneter Ausbeute Dihydro-eugenol erhalten, welches Kaliumpermanganat nicht entfärbte und kein Brom addierte. Sdp. 246° (762.3 mm), $d_{20} = 0.9209$.

0.2082 g Sbst.: 0.5528 g CO₂, 0.1620 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.22, H 8.43.

Gef. » 72.36, » 8.64.

Wenn man statt Eugenol Iso-eugenol der Hydrierung unter denselben Bedingungen unterwirft, so wird ein Produkt erhalten, welches nach allen seinen Eigenschaften, wie auch zu erwarten war, das Dihydro-eugenol darstellt.

Bei weiterem Hydrieren des Dihydro-eugenols bei 195°, 7 Stunden lang, bildete sich ein Produkt, welches zwischen 210—235° (765.5 mm) übergeht. Die Analyse der Fraktion 215—225° ergab Folgendes: $d_{20} = 0.9209$.

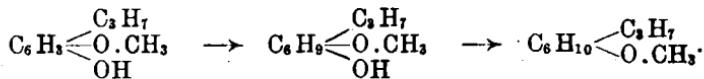
0.2053 g Sbst.: 0.5636 g CO₂, 0.2848 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.77, H 11.63.

C₁₀H₂₀O. » » 76.92, » 12.83.

Gef. » 74.87, » 12.71.

Die Analyse zeigt, daß hier nicht ein normales Hydrogenisations-Produkt des Dihydro-eugenols entsteht, sondern ein Gemisch, welches hauptsächlich aus dem durch Reduktion der Hydroxylgruppe entstandenen Hexahydro-anethol und dem normalen Produkte Octahydro-eugenol besteht:



Um festzustellen, ob ein normales Hydrierungs-Produkt erhalten werden kann, wenn statt des Hydroxyls im Eugenol sich eine Methoxyl-Gruppe befindet, wurde der Methyl-äther des Eugenols genommen.

Der Methyläther des Eugenols ergab nach dem ersten Hydrieren bei 95° während 2 Stunden unter Röhren den Dihydro-methyläther mit folgenden Konstanten: Sdp. 244—245° (763 mm), $d_{20} = 1.0105$.

0.1975 g Sbst.: 0.5323 g CO₂, 0.1634 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 73.59, » 9.19.

Der Dihydroäther des Eugenols wurde einer zweiten Hydrierung bei 200—210° während 10 Stunden unter Röhren unterworfen. Das Produkt ging dann gänzlich bei 195—210° über; zur Analyse wurde die Fraktion 200—210° (759 mm) genommen: $d_{20} = 0.9027$.

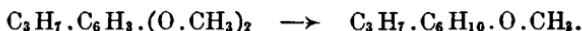
0.2021 g Sbst.: 0.5728 g CO₂, 0.2370 g H₂O.

C₁₀H₂₂O₂. Ber. C 70.97, H 11.83.

C₁₀H₂₀O. • » 76.92, » 12.83.

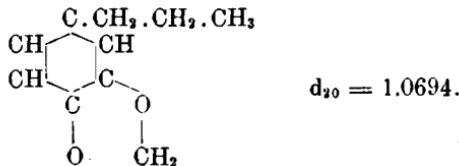
Gef. » 77.30, » 13.02.

Die Daten der Analyse lassen außer Zweifel, daß beim Hydrieren des Dihydro-äthers des Eugenols eine Abspaltung der Methoxyl-Gruppe stattgefunden hat, und daß als Reaktionsprodukt das Octo-hydro-anethol erscheint:



Die Reduktion der Methoxyl-Gruppe geht noch leichter von-statten als die des Hydroxyls; in diesem Falle entsteht nur ein hydriertes einwertiges Phenol.

Die Hydrierung des Safrols, Addition zweier Wasserstoff-Atome, verlief bei 93° in 2 Stunden unter Röhren, wobei ein Produkt vom Sdp. 228—230° (747 mm) erhalten wurde; es erwies sich nach den Eigenschaften und laut Analyse als Dihydro-safrol:



0.2004 g Sbst.: 0.5385 g CO₂, 0.1312 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 73.28, » 7.27.

Wenn die Hydrierung des Safrols bei gewöhnlichem Druck ausgeführt wird, unter Röhren und beständigem Durchleiten von Wasserstoff, 5 Stunden lang bei 140—160°, so wird keine Wasserstoffaddition erzielt, obgleich der Siedepunkt des Safrols sich dabei ändert. Das erhaltene Produkt geht bei 238—245° über:

0.2233 g Sbst.: 0.6070 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

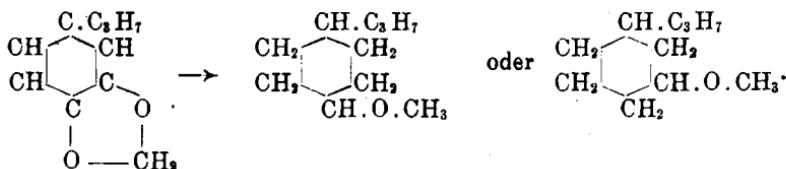
C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 74.14, • 6.11.

Die Hydrierung des Isosafrols muß zu demselben Dihydro-safrol führen; es entsteht durch Addition zweier Wasserstoffatome aus Safrol, da das Isosafrol sich nur durch eine andere Lage der Doppelbindung in der Seitenkette unterscheidet. Die Versuche bestätigten diese Annahme, und das so erhaltene Dihydro-safrol besaß den Sdp. 229—230° und auch die Analyse entsprach völlig der Formel C₁₀H₁₀O₂.

Bei weiterer Hydrierung des Dihydro-safrols in Gegenwart von reduziertem Nickel addiert ersteres nicht nur 6 Atome Wasserstoff, sondern wird auch einer weiteren Reduktion unterworfen; auf Grund

der Analyse muß angenommen werden, daß hier das Isomere des Hexahydro-anethols entsteht:



Die Hydrierung des Dihydro-safrols wurde bei 180° in 10—12 Stunden unter ständigem Röhren durchgeführt. Das ausgeschiedene Produkt ging völlig bei 207—212° über, zur Analyse wurde die Fraktion 208—209° (746.7 mm) genommen. $d_{20} = 0.9096$.

0.1962 g Sbst.: 0.5474 g CO₂, 0.2188 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.92, H 12.83.

Gef. • 76.10, • 12.38.

Der verhältnismäßig geringe Fehler beim Kohlenstoff und Wasserstoff ist höchstwahrscheinlich durch Anwesenheit von sehr geringen Mengen des Äthers des zweiseitigen Phenols, OH.C₆H₅(O.CH₃).C₃H₇ (C 69.77 %, H 11.62 %) zu erklären.

Somit beobachten wir bei der Hydrierung des Dihydro-safrols dessen Umwandlung in einen Polymethylen-Alkohol unter Entfernung eines Sauerstoffatoms, so daß ein einwertiger Alkohol entsteht.

St. Petersburg, 13. September 1913.

457. Hans v. Liebig: Erwiderung.

(Eingegangen am 30. Oktober 1913.)

Die mir gewidmete Abhandlung Kehrmanns im letzten Heft der Berichte¹) versucht den Anschein zu erwecken, meine experimentellen Angaben seien sehr der Korrektur bedürftig. Kehrmann hält an der von mir angezweifelten Beweiskraft seiner Befunde fest; diesen mehr theoretischen Meinungsverschiedenheiten gegenüber möchte ich nur auf meine früheren Auseinandersetzungen²⁾ hinweisen. Im Folgenden seien lediglich die »Tatsachen« erörtert, auf die Kehrmann die Behauptung von der Korrekturbedürftigkeit meiner Angaben stützt.

1. Kehrmann und Scheunert schrieben³⁾:

»Zur Analyse (des Chlorids des Fluorescein-trimethyläther-esters) wurde eine Probe bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet.«

C₂₃H₁₉O₅Cl. Ber. Cl 8.64. Gef. Cl 8.78.

¹⁾ B. 46, 3028 [1913]. ²⁾ J. pr. [2] 88, 26 [1913]; B. 46, 2736 [1913].

³⁾ A. 372, 327 [1910].