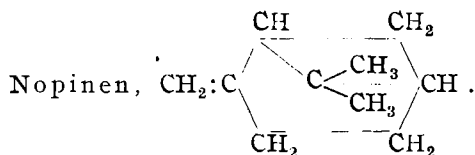


#### 44. N. D. Zelinsky und R. J. Lewina: Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, VI.: Kontakt-Umwandlungen des Nopinens, Terpinens und Terpinolens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1928.)

In den früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> wurde bewiesen, daß die irreversible Katalyse eine allgemeine Erscheinung nicht nur bei den einfachsten ungesättigten Derivaten des Cyclohexans darstellt, sondern auch bei einigen mono- und bicyclischen Terpenen, wie Limonen, Pinen und Thujen. In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Resultate von Beobachtungen mitgeteilt werden, aus denen erhellt, daß das Gebiet der katalytischen Umwandlungen unter dem Einfluß des Kontakts mit Palladium auch die anderen Terpen-Kohlenwasserstoffe umfaßt, wobei letztere in irreversible Systeme umgewandelt werden.



Das für unsere Untersuchungen notwendige Ausgangsmaterial verdanken wir der Liebenswürdigkeit der HHrn. Schimmel & Co. Das Nopinen siedete fast restlos bei 163,5–165,5° (742 mm), wobei  $n_D^{20.5} = 1.4766$  war. Vor der irreversiblen Katalyse entschlossen wir uns, das Verhalten des Nopinens bei der Hydrogenisation zu untersuchen, und zu sehen, ob das Dihydro-nopinen (Dihydro-β-pinen) mit dem Dihydro-α-pinen identisch ist, wie dies zu erwarten war. Schon der einmalige Kontakt mit Pd-Kohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 170–175° führte zu einem vollständig hydrierten Produkt ( $n_D^{17} = 1.4620$ ), welches bei nochmaligem Überleiten über den Katalysator seinen Brechungsindex nicht mehr änderte.

Derjenige Teil des Kohlenwasserstoffs, der von der Pd-Kohle adsorbiert wurde und bei der Versuchs-Temperatur im Röhrchen blieb, wurde durch Wasserstoff bei 240° verdrängt. Dieses besonders aufgefangene Kondensat zeigte das  $n_D^{15} = 1.4632$ , d. h. die Lichtbrechung blieb unter dem Einflusse einer höheren Temperatur unverändert. Das Reduktionsprodukt verhielt sich gegen Permanganat passiv, ging bei der Destillation über Natrium bei 167–167,5° (737 mm) restlos über und besaß folgende Konstanten:  $d_4^{20} = 0.8521$ ;  $d_4^{10} = 0.8563$ ;  $n_D^{16} = 1.4628$ .  $M_{10} = 43.76$ ; ber. für  $C_{10}H_{18}$  43.93. Ein Inkrement in der molaren Brechung ist also nicht zu beobachten.

0.1795 g Sbst.: 0.5729 g  $CO_2$ , 0.2135 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 87.04, H 13.30.

Das von uns gewonnene Dihydro-nopinen wies mithin eine konstantere Siedetemperatur auf, als das Nopinen; hieraus folgt, daß letzteres bei der Reduktion nur ein Produkt liefert und sich gerade hierdurch vom Pinen unterscheidet, dessen Reduktions-Mechanismus von der Temperatur

<sup>1)</sup> B. 56, 1249 [1923], 57, 669, 1066, 1070, 2055, 2058 [1924], 60, 1096 [1927].

und Natur des Katalysators abhängt, wie dies Zelinsky und Nametkin<sup>2)</sup> festgestellt haben: Bei der Hydrierung des Pinens über Nickel bei niedrigerer Temperatur (155–158°) erhält man Dihydro- $\alpha$ -pinen, das bei 168.5° (748 mm) siedet;  $d_4^{20} = 0.8392$ ;  $n_D^{20} = 1.4541$ ; Inkrement für  $M_D = 0.61$ . Hydriert man jedoch über Pd bei 195°, so erhält man ein Dihydro-pinen<sup>3)</sup>, das bei 169–170° (768 mm) siedet, wobei das  $d_4^{18.5} = 0.8453$  und  $n_D^{18.5} = 1.4577$  ist; Inkrement für  $M_D = 0.64$ . Die Hydrierung über Pd bei 158° gibt dagegen ein Produkt mit Konstanten, die den von Nametkin angegebenen sehr nahe kommen: Sdp. 169.5° (korr.);  $d_4^{18.5} = 0.8351$ ;  $n_D^{18.5} = 1.4531$ ; Inkrement für  $M_D = 0.80$ .

Das Fehlen eines Inkrements in der molaren Refraktion des Dihydro-pinens läßt die Frage nach der Anwesenheit eines Tetramethylenrings in demselben offen; ja es ist sogar möglich, daß das Ausgangs-Nopinen noch einen anderen isomeren Kohlenwasserstoff enthält, dessen Hydrogenisationsprodukt die Konstanten des Dihydro-nopinens stark beeinflusst.

### Die irreversible Katalyse des Nopinens.

Beim langsamen Überleiten (6–8 Tropfen in der Min.) des Nopinens über Pd-Asbest bei 190° wurde ein Katalysat mit  $n_D^{19} = 1.4739$  gewonnen. Das Produkt war gegenüber  $KMnO_4$  beständig, reagierte aber mit Brom, wobei Substitution eintrat. Bei der Fraktionierung über Natrium ging das Katalysat restlos bei 167–173° über; es erinnerte seinem Charakter nach an das von Zelinsky<sup>4)</sup> durch Kontaktwirkung von Pd auf  $\alpha$ -Pinen gewonnene Produkt. Bei einem zweiten Versuch wurde das Nopinen 2-mal über Pd bei 190° geleitet, wobei das Katalysat das  $n_D^{20.5} = 1.4731$  aufwies; d. h. für die vollständige Umwandlung des Kohlenwasserstoffs genügt eine einmalige Berührung desselben mit Pd. Das Katalysat war von charakteristischem Cymol-Geruch und ging bei 167–174° restlos über;  $d_4^{20} = 0.8551$ . Eine zur Analyse aus der Gesamtmasse entnommene Probe ergab die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$ .

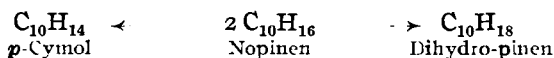
0.1514 g Sbst.: 0.4888 g  $CO_2$ , 0.1627 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 87.96, H 12.02.

Behufs Entfernung des Cymols wurde das Katalysat unter kräftigem Schütteln mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt. Nahezu die Hälfte des Ausgangs-Kohlenwasserstoffs blieb hierbei unverändert. Das gut gewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt siedete bei 166–168° (752 mm) und besaß folgende Konstanten:  $d_4^{21} = 0.8447$ ;  $d_4^{18} = 0.8470$ ;  $n_D^{21} = 1.4554$ ;  $M_D = 44.38$ , statt 43.93, wie es theoretisch der Formel  $C_{10}H_{16}$  entspricht.

$\alpha$ -Pinen<sup>5)</sup> gab im Kontakt mit Pd ein Katalysat, aus dem nach Entfernung des Cymols Dihydro-pinen von  $d_4^{18} = 0.8467$  und  $n_D^{18} = 1.4589$  ausgeschieden wurde.

Somit erleidet das Nopinen, ebenso wie das Pinen, beim Kontakt mit Pd eine glatte Umwandlung in Cymol und Dihydro-pinen:



<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 150 [1920].

<sup>3)</sup> B. **58**, 868 [1925].

<sup>4)</sup> B. **58**, 864 [1925].

<sup>5)</sup> loc. cit.

Als Mechanismus dieser Umwandlung ist wohl anzunehmen, daß zunächst eine Isomerisierung des Nopinens zu  $\alpha$ -Pinen eintritt. Zugunsten dieser Erklärung spricht besonders die Tatsache, daß Methylen-cyclohexan<sup>6)</sup> bei der irreversiblen Katalyse sich wie die mit ihm isomeren Methylcyclohexene verhält.

### Die irreversible Katalyse des Terpinens und des Terpinolens.

Diese Kohlenwasserstoffe wurden nach Wallach<sup>7)</sup> bereitet, das Terpininöl nach der Methode von Flawitzky<sup>8)</sup> mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt und aus den Reaktionsprodukten das Terpinolen und Terpinen ausgeschieden.

Die Fraktion 155–163° des mit Wasserdampf übergetriebenen russischen Terpininöls wurde im Laufe eines Tages unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkoholischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt (auf 100 g Öl 25 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spez. Gew. 1.64 und 25 g Alkohol). So wurden einige hundert Gramm Terpininöl verarbeitet. Das gewonnene Produkt wurde gewaschen, getrocknet und im Vakuum mehrmals fraktioniert. Die bis 63° (9 mm) übergegangenen Anteile wurden dann bei 760 mm fraktioniert, während die höher siedenden Anteile von neuem im Vakuum destilliert wurden. So wurden schließlich erhalten: Terpinen vom Sdp. 178.5–180.5° (740 mm) und 65.5–68° (14 mm);  $d_4^{20} = 0.855$ ;  $n_D^{21} = 1.4783$ ;  $M_D = 45.13$  und Terpinolen vom Sdp. 75° (14 mm);  $d_4^{20} = 0.8628$ ;  $n_D^{22} = 1.4802$ ;  $M_D = 44.93$ . Diese Daten kommen den von Wallach<sup>9)</sup> angegebenen sehr nahe. Für das Terpinolen hat Semmler<sup>10)</sup> ein etwas geringeres spez. Gew. ( $d^{20} = 0.857$ ) beobachtet.

Beim langsamen Überleiten von Terpinen über Pd-Asbest — der zuvor bei 200° in einer Atmosphäre von Wasserstoff getrocknet worden war, der dann durch  $\text{CO}_2$  verdrängt wurde — im schwachen  $\text{CO}_2$ -Strom bei 190° wurde ein Katalysat mit dem  $n_D^{10} = 1.4808$  erhalten. Im Gegensatz zum Terpinen entfärbte das Katalysat  $\text{KMnO}_4$  nicht und verhielt sich wie ein Grenzkohlenwasserstoff. Eine zur Analyse aus der Gesamtmasse entnommene Probe des Katalysats zeigte, daß seine Zusammensetzung sich nicht verändert hatte, wie dies auch bei ähnlichen Kontakt-Umwandlungen zu erwarten war. Der bei der Dehydrogenisierung von einem Mol. ausgeschiedene Wasserstoff wurde restlos für die Hydrogenisation eines zweiten Mol. Terpinen verbraucht.

0.1136 g Sbst.: 0.3656 g  $\text{CO}_2$ , 0.1213 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 87.77, H 11.86.

Aus dem Katalysat des Terpinens wurden die Anteile 169–172° und 174–175.5° ausfraktioniert, wobei die zweite Fraktion im bedeutenden Übergewicht (1:2) erhalten wurde. Behufs Entfernung des in ihr enthaltenen Cymols wurde die Fraktion 169–172° mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7%)

<sup>6)</sup> Zelinsky, B. 57, 2057 [1924].

<sup>7)</sup> A. 227, 283 [1885], 230, 251 [1885], 239, 33 [1887].

<sup>8)</sup> B. 12, 1022 [1879].

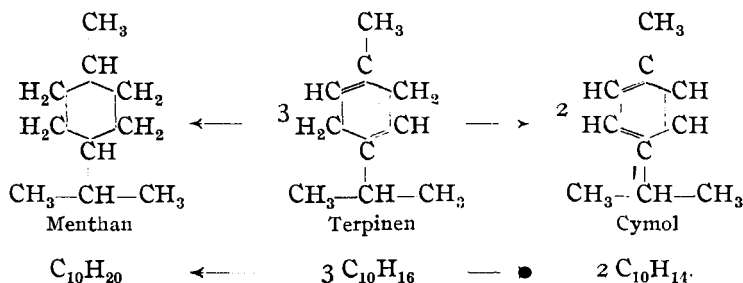
<sup>9)</sup> A. 230, 260 [1885], 350, 141 [1906].

<sup>10)</sup> Semmler, Die äther. Öle, Bd. II, S. 398.

behandelt. Alsdann wurde der übrig gebliebene Kohlenwasserstoff gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert, wobei er bei 168.5—169.5° (745 mm) restlos überging und das  $n_D^{16.5} = 1.4452$  aufwies; der Kohlenwasserstoff war von charakteristischem Menth-an-Geruch und verhielt sich passiv gegen  $\text{KMnO}_4$ . Das aus Menth-en durch Reduktion gewonnene Menth-an hatte das  $n_D^{20} = 1.4389$ .

Zwecks ihrer Untersuchung wurde die Fraktion 174—175.5° mit dem Chromsäure-Gemisch oxydiert. Nach Entfernung des intakt gebliebenen Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf wurde das ungelöste Oxydationsprodukt abfiltriert, mit Sodalösung behandelt und aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder ausgeschieden. Die organische Säure (0.8 g), die so aus 2 g des Kohlenwasserstoffs gewonnen wurde, erwies sich als Terephthal-säure, die in der Regel bei der Oxydation des Cymols entsteht.

Die irreversible Katalyse des Terpinens führt somit zur Bildung von Menth-an und Cymol, d. h. zu denselben Endprodukten, die auch bei der irreversiblen Katalyse des Limonens<sup>11)</sup> entstehen:



Ganz analog verhält sich auch das Terpinolen. Beim langsamen Überleiten (5 Tropfen in der Min.) über Pd-Asbest im schwachen  $\text{CO}_2$ -Strom bei 160—170° im luftverdünnten Raum (40 mm) liefert es ein gegen  $\text{KMnO}_4$  passives Katalysat. Die Analyse einer aus der Gesamtmenge des letzteren entnommenen Probe ergab, daß die Zusammensetzung des Katalysats unverändert geblieben war.

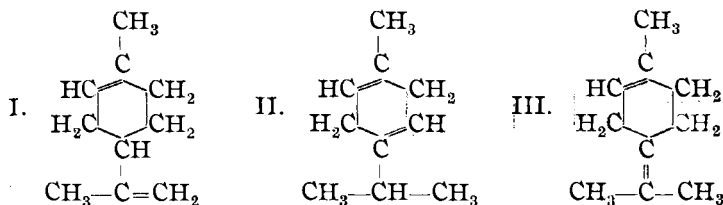
0.0974 g Subst.: 0.3150 g  $\text{CO}_2$ , 0.1023 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.20, H 11.66.

Bei der Fraktionierung des Katalysats siedeten die Endfraktionen bei 168—170° und 175—176°. Letztere Fraktion besaß den charakteristischen Cymol-Geruch. Beide Fraktionen stellten ein Gemisch von Menth-an und Cymol dar, was so deutlich war, daß weitere Beweise überflüssig erschienen.

Aus dem angeführten Versuchsmaterial folgt, daß die verschiedene Lage einer von den beiden Doppelbindungen — in oder außerhalb des Kerns — bei den monocyclischen Terpen-Kohlenwasserstoffen ohne Einfluß auf das Endresultat ihrer Kontakt-Umwandlungen bleibt; denn in allen, bis jetzt untersuchten Fällen, beim Limonen (I), Terpinen (II) und Terpinolen (III) wurden dieselben Produkte erhalten: Cymol und Menth-an.

<sup>11)</sup> B. 57, 2058 [1924].



Zum Schluß wäre noch zu bemerken, daß man sich beim Studium der irreversiblen Katalyse statt des Pd-Asbests auch der Pd-Kohle bedienen kann; letztere hält aber, als starkes Adsorbens, einen bedeutenden Teil der Molekeln innerhalb ihrer Micellen zurück und schützt diese dadurch vor Berührung mit der aktiven Oberfläche des Katalysators, so daß ein wiederholtes Überleiten des zu katalysierenden Kohlenwasserstoffs über Pd-Kohle erforderlich wird. Deshalb ist es besser, für solche Versuche Pd-Asbest zu verwenden.

In der irreversiblen Katalyse unter dem Einfluß von Pd handelt es sich um einen Spezialfall der in der Natur sich so oft abspielenden Prozesse der Reduktions-Oxydations-Katalyse.

#### 45. Gustav Heller und Hellmuth Lauth: Isatyd oder Isatin-pinakon.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1928.)

Vor einigen Jahren hat A. Hantzsch<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß Dioxindol sich in Alkalien bei Ausschluß von Sauerstoff farblos löst, und daß erst bei Zutritt der Luft von obenher Violettfärbung erfolgt, daß somit die farbigen Lösungen Isatydsalze enthalten. Die Farbenreaktion ist nach Hantzsch am besten in Pyridin auf Zugabe von 10-proz. Baryt-Lösung zu sehen. An diese richtige Beobachtung knüpft derselbe eine theoretische Darlegung, in der er diese eigenartige Halochromie-Erscheinung, die sich auch bei ähnlich gebauten Verbindungen, wie Alloxantin oder Hydrindantin zeigt, in Verbindung bringt mit den Metallketylen Schlenks und in der Halbierung der Moleküle und Radikal-Bildung die gemeinsame Ursache der Färbung sieht, obwohl letztgenannter Forscher ausdrücklich betont, daß das Auftreten der Farbe bei seinen Substanzen an den völligen Ausschluß von Wasser gebunden ist.

Daß diesen Vermutungen, welche die Pinakon-Formel I des Isatyds und der verwandten Verbindungen beweisen sollen, keine Bedeutung beizumessen ist, geht aus dem Umstande hervor, daß nach der Angabe von Stollé<sup>2)</sup> nicht nur das zum Phenyl-dioxindol gehörige Isatyd, sondern

<sup>1)</sup> B. 54, 1263 [1921].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 105, 1471 [1923]. Bei den uns freundlichst von Hrn. Prof. Stollé überlassenen Präparaten konnten wir uns überzeugen, daß beide, in Pyridin gelöst, auf Zugabe von Baryt-Lösung gleichzeitig sofort intensive Blaufärbung zeigten, welche innerhalb 5—15 Min. verschwand. Phenyl-dioxindol gab die Erscheinung auch beim Durchleiten von Wasserstoff.