

das Maximum der äquivalenten Leitfähigkeit verschiedenen Konzentrationen. — 3. Je der einzelnen Konzentration des $C_2H_5.MgI$ in ätherischer Lösung entspricht ein bestimmter Assoziationsgrad des Komplexes. — 4. Die Menge des als Nebenprodukt bei der Reaktion sich bildenden MgI_2 hängt von der Menge des Äthers als Lösungsmittel ab. — 5. Das Magnesiumjodid bildet keinen Bestandteil des magnesiumorganischen Komplexes; seine Anwesenheit vermehrt additiv die Leitfähigkeit.

Chem. Laborat. d. Staatl. Forstinstituts Leningrad.

295. N. D. Zelinsky und R. J. Lewina: Über die Kontakt-Isomerisation eines aliphatischen Tetrahydro-terpens.

[Aus d. Organ. chem. Laborat. d. I. Univers. Moskau.]

(Eingegangen am 5. Juni 1929.)

Die Isomerisierung, als Folge der Verschiebung der ungesättigten Bindung von den Endkohlenwasserstoffatomen ins Innere der Kette, tritt, wie das längst bekannt ist, bei den Acetylen-Kohlenwasserstoffen ein (Faworski) und bei den ungesättigten Säuren (Fittig). Beim Erwärmen mit Alkali verschiebt sich in beiden Fällen die mehrfache Bindung: Äthyl-acetylen z. B. wird in Dimethyl-acetylen verwandelt, während die β, γ -ungesättigten Säuren hierbei zu α, β -Säuren isomerisiert werden. Es stellt sich eigentlich ein Gleichgewicht ein, in dem schon α, β -Formen vorherrschen. Die Isomerisierung der ungesättigten Säuren wird durch intermediäre Bildung von Oxy-säuren bedingt, die die Elemente des Wassers in anderer Richtung verlieren. Ferner geht das Eugenol infolge einer Verschiebung der Doppelbindung beim Erwärmen mit Alkali in Iso-eugenol über. Isopropyl-äthylen geht beim Erwärmen unter Druck auf 480–500° mit Aluminiumoxyd in Trimethyl-äthylen über, wie das Ipatjew²⁾ feststellte. Die Verschiebung der Doppelbindung ist in diesem Fall nicht nur durch die Anwesenheit eines bestimmten Kontaktmaterials bedingt, sondern auch durch die Ausübung eines großen mechanischen Drucks auf die Molekel bei hoher Temperatur.

In vorliegender Arbeit wird der Versuch gemacht, die Isomerisation eines Äthylen-Kohlenwasserstoffs unter dem Einfluß des Kontakts mit Palladium bei bedeutend niedrigerer Temperatur und in Abwesenheit irgendeiner Druck-Erhöhung auszuführen. Wir gingen von einem Terpen-Kohlenwasserstoff mit offener Kette und mit Doppelbindung in der α, β -Stellung, und zwar vom 2.6-Dimethyl-octen-(7), aus, das uns Longuinof und Margoliss³⁾ gütigst zur Verfügung stellten, die es durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromid des Tetrahydro-geraniols gewannen.

Das 2.6-Dimethyl-octen-(7), das uns als Ausgangsmaterial diente, besaß folgende Eigenschaften: Sdp_{753} 154°, $d_4^{20} = 0.7396$ und $n_D^{20} = 1.4212$. Dieser Kohlenwasserstoff wurde langsam (2 Tropfen in der Minute) im schwachen CO_2 -Strom über Pd-Asbest bei 200° geleitet. Das gewonnene Katalysat war von deutlich ausgedrücktem ungesättigten Charakter; bei der Destillation ging es restlos bei 161° (744 mm) über und wies folgende

¹⁾ B. 24, 2871 [1891].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 92 [1906].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 45/46, 164 [1929].

Konstanten auf: $d_4^{25} = 0.7458$, $d_4^{20} = 0.7504$ und $n_D^{25} = 1.4259$, $M_D = 47.70$. Theoretisch sind für $C_{10}H_{20}$ 47.91 erforderlichlich.

Die Analyse bewies, daß der Kohlenwasserstoff seine ursprüngliche Zusammensetzung beibehalten hatte:

0.1365 g Sbst.: 0.4287 g CO_2 , 0.1735 g H_2O .

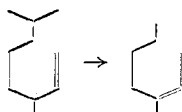
$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.65, H 14.22.

Aus den angeführten Daten erhellt, welche starke Veränderung die Eigenschaften des Ausgangs-Terpens unter dem Einfluß des Palladiums erlitten. Das Produkt der Kontakt-Isomerisation des 2.6-Dimethyl-octens-(7) erwies sich als mit 2.6-Dimethyl-octen-(6) (Dihydro-bupleurolen) identisch, das die Doppelbindung in der β, γ -Stellung besitzt, und bereits von Wallach⁴⁾ und später von Longuinof und Margoliss⁵⁾ studiert wurde.

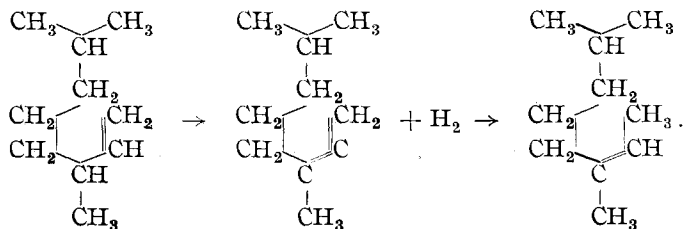
Nach den genannten Autoren sind die Konstanten des 2.6-Dimethyl-octens-(6) die folgenden:

	Sdp.	spez. Gew.	n_D
Kohlenwasserstoff von Wallach	162—163°	$d_4^{20} = 0.7490$	$n_D^{20} = 1.4273$
„ „ Longuinof und Margoliss	161—162° (753)	$d_4^{20} = 0.7473$	$n_D^{20} = 1.4272$
„ „ Zelinsky und Lewina	161° (744)	$d_4^{20} = 0.7504$ $d_4^{25} = 0.7458$	$n_D^{25} = 1.4259$

Es genügt somit ein einmaliger Kontakt mit Palladium, und es bedarf keines hohen Druckes und keiner hohen Temperatur, um die Verschiebung der Doppelbindung in das Innere der Kette des aliphatischen Tetrahydro-terpens zu bewirken:



Das Schema dieser katalytischen Isomerisation kann wie folgt dargestellt werden: In der ersten Reaktionsphase spalten sich 2 H-Atome in der β, γ -Stellung unter Bildung eines Allen-Kohlenwasserstoffes ab, der dann in der zweiten Phase durch den ausgeschiedenen Wasserstoff in der α, β -Stellung hydriert wird:



Dieses Schema steht sehr nahe dem Mechanismus der irreversiblen Katalyse, der von Zelinsky und seinen Mitarbeitern studiert wird. In vielen

⁴⁾ A. 408, 187 [1915].

⁵⁾ loc. cit.

Fällen der irreversiblen Katalyse von ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen muß eine ähnliche Verschiebung der Doppelbindung als Zwischenprozeß, als zeitweiliges Umwandlungs-Stadium, das nicht isoliert werden kann, stattfinden. So gibt Methylen-cyclohexan⁶⁾ im Kontakt mit Palladium Methyl-cyclohexan und Toluol; diese Formen können aber nur nach vorheriger Verschiebung der Doppelbindung aus der Seitenkette in den Kern und nach Isomerisierung des Methylen-cyclohexans zu Methyl-cyclohexen entstehen. Dasselbe geschieht bei der irreversiblen Katalyse mit Limonen⁷⁾, Nopinen und Terpinolen⁸⁾.

Die beschriebene Verschiebung der Doppelbindung bei einem aliphatischen Kohlenwasserstoff unter dem Einfluß des Kontakts mit Palladium wurde im oben behandelten Fall zum ersten Mal beobachtet; wir werden die Versuche auf dem Gebiete der hier sich entrollenden Perspektiven fortsetzen.

Das Interesse und die Bedeutung unseres Versuches liegt in erster Linie darin, daß eine solche Verschiebung sich ohne hohen Druck und ohne irgendwelche die Entstehung von intermediären Additionsprodukten hervorruufenden Reagenzien durchführen läßt. Hierzu genügt vielmehr der Kontakt mit Palladium bei mäßigen Temperaturen.

296. Oliver Litvay, Eugen Riesz und Leo Landau: Über schwefel-haltige Chinon- und Hydrochinon-Derivate.

[Aus d. Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien.]

(Eingegangen am 24. Mai 1929.)

Bekanntlich leiten sich von schwefel-haltigen Benzochinon-Derivaten verschiedene wertvolle Farbstoffe ab, so z. B. die Reihe der Dibenzodithiazin-chinone. Letztere werden durch Schwefelung von Chinon-arylidien¹⁾ oder durch Kondensation von chlorierten Chinonen mit Amino-thiophenolen²⁾ erhalten, der Schwefel also entweder gleichzeitig mit Stickstoff oder erst nach letzterem in den Chinon-Ring eingeführt.

Die Einführung von zweiwertigem Schwefel allein in den Chinon- bzw. Hydrochinon-Ring wurde bisher nur durch Einwirkung von Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff, Rhodankalium, Thiosulfat usw. auf Chinone oder chlorierte Chinone³⁾, ferner durch Einwirkung von Mercaptanen auf letztere⁴⁾ und schließlich durch Anlagerung von organischen Mercaptoverbindungen an Benzochinon⁵⁾ erreicht. Die angeführten Methoden leiden nun darunter, daß entweder keine einheitlichen, gut charakterisierten Verbindungen entstehen, oder, daß hierbei nur substituierte und keine freien Mercapto-Derivate erhalten werden⁶⁾.

⁶⁾ B. 57, 2058 [1924].

⁷⁾ B. 57, 2057 [1924].

⁸⁾ B. 62, 339 [1929].

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 263382 (C. 1913, II 1185); Dtsch. Reichs-Pat. 265195/6 (C. 1913, II 1441/2).

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 270885 (C. 1914, I 1042).

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 167012 (C. 1906, I 798); Dtsch. Reichs-Pat. 175070 (C. 1906, II 1466); Dtsch. Reichs-Pat. 178940, 179225 (C. 1907, I 778).

⁴⁾ Sammis, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 1122.

⁵⁾ Troeger u. Eggert, Journ. prakt. Chem. [2] 53, 482 [1896]; Posner, A. 336, 85 [1904].

⁶⁾ vergl. auch Zincke u. Müller, B. 46, 1778 [1913].