

etwa 6 g reines Cyclohexylchlorid vom Sdp.₇₁₄ 140–142° erhalten. Der Rest war zur Hälfte Formyl-cyclohexylamin.

Das reichliche Auftreten von Cyclohexylchlorid beweist den Hergang der Bildung von Cyclohexyl-benzol, die bei den Versuchen in Benzol oben festgestellt wurde. Die Anlagerung von HCl an die Kohlenstoff-Doppelbindung des Cyclohexens bei –15° wird offenbar durch das Aluminiumchlorid katalytisch beschleunigt, so wie dies auch Berl und Bitter¹²⁾ für die Reaktion Äthylen + HCl, allerdings erst für Temperaturen > 100°, vor einiger Zeit beobachtet haben.

Im Chloroform-Auszug (B) ist kein Cyclohexylchlorid enthalten. Dieser Teil der Reaktionsprodukte ergab bei der Destillation unter 10 mm 5.6 g reines, in der Vorlage erstarrendes Formyl-cyclohexylamin. Schmp. 36–39°.

An harzigen, nicht definierten Stoffen wurden bei der Umsetzung in CS₂ nur 20% der Gesamtmenge angetroffen, in Benzol dagegen rund 50%.

Anhang: In der Dissertation von E. Dorrer wurde auf S. 58 ein schön krystallisiertes, N-freies Einwirkungsprodukt von HCN und AlCl₃ auf Oxymethylen-campher beschrieben, das mit allem Vorbehalt als Oxymethylen-aldehyd betrachtet wurde. Die Substanz ist in Äther und Alkohol löslich, mit Wasserdampf nicht flüchtig, aber dabei beständig. Die Analyse ergab für C 70.44 und 70.19, für H 8.18 und 8.15. Obwohl die Substanz keinen Stickstoff enthält, läßt ihre Lösung in Äther mit HCl-Gas ein amorphes Chlorid ausfallen. Hr. Dr. E. Bumm hat die Verbindung als Aluminiumverbindung des Oxymethylen-camphers erkannt. Für (C₁₁H₁₅O₂)₃Al berechnet: C 70.2, H 8.0. Bemerkenswert ist die Beständigkeit dieser Verbindung gegen konz. Salzsäure. In Alkalien ist sie nicht löslich. Es scheint, daß sie schon in der ursprünglichen salzsauren Reaktionslösung (Lösungsmittel Benzol) sich bildet, sonst wäre die vollkommene Reaktionslosigkeit des Oxymethylen-camphers schwer zu verstehen.

54. P. Lipp: II. Notiz über Pinan und Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Nopinens¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1929.)

Bei der eingehenden Untersuchung des Pinans durch A. Lipp und Mitarbeiter²⁾ wurde zunächst von einer genauen Trennung der beiden Pinen-Komponenten im Ausgangsmaterial Abstand genommen, da das endocyclisch, wie auch das semicyclisch ungesättigte Pinen bei vorsichtiger Hydrierung in ein strukturell³⁾ einheitliches Pinan übergehen mußten. Dabei wurde vorausgesetzt, daß der Hydrierungsvorgang normal, d. h. ohne intramolekulare Umlagerungen verläuft. Die Zulässigkeit dieser Annahme ist jedoch jüngst durch eine Mitteilung von N. D. Zelinsky und R. J. Lewina⁴⁾ in Frage gestellt worden, in der unter anderem darüber berichtet wird, daß ein Dihydro-nopin, aus β-Pinen mit Pd-Tierkohle in Wasserstoff-Atmosphäre bei 170–175° gewonnen, im Gegensatz zu Dihydro-α-pinen keine Erhöhung der Molekularrefraktion aufweist. Es schien

¹²⁾ B. 57, 95 [1924].

¹⁾ I. Notiz s. B. 58, 1417 [1925].

²⁾ B. 56, 2098 [1923].

³⁾ Über die räumlichen Verhältnisse vergl. „I. Notiz über Pinan“.

⁴⁾ B. 62, 339 [1929].

Ta-

	Ausgangsmaterial	Sdp.	Dichte	$[\alpha]_D$	n_D	M_D		EM_D
						ber.	gef.	
α -Pinen	Amerikan.	155—	0.857	+47.84 ⁰	1.46571	43.51	43.97	+0.46
	d-Pinen	155.25 ⁰	t = 20.5 ⁰		t = 20.5 ⁰			
β -Pinen	Amerikan.	164.5—	0.8678	—20.57 ⁰	1.47732	43.51	44.35	+0.84
	Terpentinöl	165 ⁰	t = 20.5 ⁰	22 ⁰	t = 20.5 ⁰			
		(752 mm)						
Pinan..	α -Pinen	166.4—	0.8564	+24.67 ⁰	1.46252	43.98	44.39	+0.41
	s. oben	167.3 ⁰ k.	t = 20.5 ⁰		t = 20.5 ⁰			
		748 mm						
Pinan..	β -Pinen	167.2—	0.8556	—20.88 ⁰	1.46272	43.98	44.45	+0.47
	s. oben	168 ⁰ k.	t = 20.5 ⁰		t = 20.5 ⁰			
		757 mm						

also fraglich, ob im Dihydro- β -pinen der Cyclobutan-Ring noch intakt ist. Außerdem wird mit der Möglichkeit gerechnet, daß das Ausgangsmaterial, Nopinen, „noch einen anderen, isomeren Kohlenwasserstoff enthält, dessen Hydrogenisationsprodukt die Konstanten des Dihydro-nopinens stark beeinflusst.“

Diese Bemerkungen veranlaßten uns, möglichst hochwertiges Nopinen durch Platin-Katalyse bei Raum-Temperatur, also nach der Methode von Fokin-Willstätter, zu hydrieren, um zu entscheiden, ob das Skelett des Nopinens dabei eine Veränderung erleidet, ob auch β -Pinen beim vorsichtigen Hydrieren das wohlbekannte und definierte Pinan liefert. Die Verwendung des von Zelinsky und Lewina verwendeten Pd-Kontaktes bei der verhältnismäßig hohen Temperatur schien uns dazu weniger geeignet. Wie zu erwarten war, verlief diese Hydrierung vollkommen normal: das aus β -Pinen gewonnene und nach den Angaben von A. Lipp gereinigte Pinan war identisch mit einem zu Vergleichszwecken aus α -Pinen neu hergestellten Präparat, dessen Eigenschaften sich mit früheren Angaben fast vollkommen decken. Wir fanden also die Mitteilung von Vavon⁵⁾, der wohl als erster eine an β -Pinen angereicherte Terpentinöl-Fraktion katalytisch hydrierte und keinen Unterschied dieses Pinans mit dem aus α -Pinen gewonnenen fand, bestätigt. Die wichtigsten Konstanten der beiden Ausgangs-Pinene und ihrer Hydrierungsprodukte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Hervorgehoben sei besonders, daß das Pinan aus β -Pinen fast genau die gleiche, auf den Cyclobutan-Ring zurückzuführende, molekulare Exaltation zeigt, wie Pinan aus α -Pinen und wie α -Pinen selbst. Irgend eine Veranlassung zur Annahme, daß beim Hydrierungsvorgang ein Systemwechsel im Kohlenstoff-Skelett des Pinens stattfindet, besteht also nicht. Ebenso wenig braucht aus diesem Grunde an der Einheitlichkeit des Nopinens gezweifelt zu werden. Wir haben nun mit den von Zelinsky und Lewina für Pinan aus Nopinen mitgeteilten Konstanten ($d_4^{16} = 0.8563$; $n_D^{16} = 1.4628$) neuerdings die Mol.-Refraktion und ihren ES -Wert berechnet:

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1127 [1910].

belle I.

$E\Sigma_D$	$M_{\beta-\alpha}$		$M_{\gamma-\alpha}$		$EM_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$EM_{\gamma-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
	ber.	gef.	ber.	gef.				
+0.338	0.752	0.79	1.227	1.25	+0.038	+3.7%	+0.023	+1.4%
+0.62	0.752	0.833	1.227	1.33	+0.081	+7.9%	+0.103	+6.2%
+0.30	0.659	0.67	1.08	1.07	+0.011	+1.21%	—0.01	—0.67%
+0.34	0.659	0.71	1.08	1.12	+0.051	+5.6%	+0.04	+2.7%

 M_D Ber. für $C_{10}H_{18}$ 43.98

Gef. 44.42

EM +0.44

 $E\Sigma$ +0.32

während die genannten Autoren den irrtümlichen Wert: gef. $M_D = 43.76$ angeben!

Damit schien auch der letzte Widerspruch beseitigt. Jedoch sind wir bei der genauen Nacharbeitung der Hydrierungsvorschrift für Nopinen von Zelinsky und Lewina zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangt als diese Autoren, obgleich wir sowohl in stehender als in strömender Wasserstoff-Atmosphäre arbeiteten, da eine Entscheidung nach dem Wortlaut der gemachten Mitteilung nicht möglich war. In beiden Fällen verlief die Katalyse sehr uneinheitlich: In stehender H-Atmosphäre stellten wir die bereits von Richter und Wolff⁶⁾ beschriebene bemerkenswerte Umlagerung des β -Pinens in das α -Isomere fest und wiesen in den höheren Fraktionen durch Dehydrierung entstandenes *p*-Cymol analytisch nach. Mit strömen- dem, also überschüssigem Wasserstoff geht die Hydrierung über die Pinan-Stufe hinaus bis zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der aber in seinen optischen Konstanten nicht unwesentlich von *p*-Menthan abwich und den wir infolgedessen nicht als solches betrachten möchten. Jedenfalls konnten wir aus Nopinen mit Pd-Tierkohle bei der hohen Temperatur, wie sie Zelinsky und Lewina vorschrieben, kein einheitliches Pinan herstellen, was nach den üblichen Hydrierungsmethoden, die in der Kälte arbeiten, mühelos gelingt.

Da für die unternommenen Versuche ein möglichst hochprozentiges Nopinen als Ausgangsmaterial erforderlich war, befaßten wir uns auch mit den Methoden zur Gehalts-Bestimmung von Nopinen-Präparaten an semicyclisch ungesättigtem Kohlenwasserstoff. Frühere Versuche hatten uns davon überzeugt, daß die gewöhnliche Methode der Gehalts-Bestimmung durch Oxydation des Nopinens zur Nopinsäure und deren Isolierung als

⁶⁾ B. 59, 1733 [1926].

schwer lösliches Natriumsalz unbefriedigend ist⁷⁾. Wir versuchten daher, ohne von den analogen Arbeiten Escourrons⁸⁾ Kenntnis zu haben, die semicyclisch stehende Methylengruppe quantitativ durch Ozon abzuspalten, Formaldehyd bzw. Ameisensäure in CO₂ überzuführen und dieses titrimetrisch zu bestimmen⁹⁾. Als Versuchsmaterial diente uns zunächst Camphen und dann Nopinen. Da es nach unseren Erfahrungen kein gegen rd. 9-proz. Ozon vollkommen beständiges Lösungsmittel gibt — Eisessig, 70-proz. Essigsäure, *n*-Pentan, reines Cyclohexan oder gar Chloroform werden in steigendem Maße unter CO₂-Bildung angegriffen — waren wir bestrebt, das Lösungsmittel ganz zu vermeiden, indem wir mit wäßrigen Suspensionen bei 0° arbeiteten¹⁰⁾. Leider findet aber dabei ebenso wie bei „trockner“ Ozonisierung nicht nur Ozonid-Bildung und -Spaltung statt, sondern bereits ein geringfügiger Abbau bis zu CO₂, der eine quantitative Bestimmung des semicyclischen Methylens natürlich vereitelt. Wir sind zurzeit mit Versuchen beschäftigt, durch Herabsetzung der Ozon-Konzentration auf das zulässige Minimum diesen Übelstand zu beseitigen und die skizzierte Methode unter Vermeidung von Escourrons Korrektionsfaktor doch noch zu einer quantitativen und einfach durchzuführenden zu gestalten. Einstweilen dient wohl die Bestimmung des Brechungsvermögens als bequemstes Kriterium für die Reinheit von Nopinen-Präparaten.

Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt gemeinsam mit H. Witgert¹¹⁾).

I. Pinan aus α - und β -Pinen.

Die als Ausgangsmaterial benötigten α - und β -Pinen-Präparate¹²⁾ reinigten wir in der üblichen Weise unmittelbar vor Gebrauch durch Wasserdampf-Destillation, je 2-maliges Kochen über Ätzkali und Natrium und Rektifikation mit einer Widmer-Kolonne (Spiralenlänge rd. 20 cm), Konstanten s. Tabelle I. Die Hydrierung nach Fokin-Willstätter geschah nach der früher gegebenen Vorschrift¹³⁾ ohne Lösungsmittel in kühlbarem Gefäß (z. B. 0.1 Mol. Pinen, 0.72 g Platinmohr nach Feulgen). Einen wesentlichen Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme, die durch die verschiedene Lage der Äthylen-Lücke im α - und β -Pinen hätte verursacht sein können, haben wir nicht feststellen können. Beide Roh-Pinane wurden der gleichen Behandlung mit alkalischer Permanganat-Lösung unterworfen und gereinigt, wie es früher schon beschrieben wurde¹³⁾. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften (s. Tabelle I) läßt, von der optischen Aktivität abgesehen, keine Unterschiede zwischen den beiden Pinan-Präparaten erkennen; vor allem weisen beide die für den Cyclobutan-Ring

⁷⁾ vergl. auch Dupont und Brus, Ann. Chim. [9] 18, 186 [1923].

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France 43, 1088 [1928]; vergl. auch Brus u. Peyresblanques, Compt. rend. Acad. Sciences 187, 984 [1929].

⁹⁾ van der Vliet, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1929 (unveröffentlicht).

¹⁰⁾ Unsere Apparatur glich im wesentlichen der von Escourron (a. a. O.) angegebenen, weshalb wir von einer Beschreibung absehen.

¹¹⁾ Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen, 1929 (unveröffentlicht).

¹²⁾ Die uns die „Rheinische Campher-Fabrik“ in dankenswerter Weise überließ.
¹³⁾ B. 56, 2102 [1923].

zu erwartende molekulare Exaltation von rd. 0.4 auf, genau wie α -Pinen auch.

2. Kontakt-Umwandlung des β -Pinens nach Zelinsky und Lewina.

Bei der Wiederholung des Hydrierungsversuchs mit Nopinen am Palladium-Tierkohle-Kontakt hielten wir uns bezgl. der Dimensionen des Reaktions-Rohres im wesentlichen an die frühere Angabe von Zelinsky und Pawlow¹⁴⁾, bezüglich der Reaktions-Temperatur und des Kontaktes an die Mitteilung von Zelinsky und Lewina¹⁵⁾.

Die verwendete Kontakt-Schicht im Reaktionsrohr von 8 mm Durchmesser war 50 cm lang; die Pd-Tierkohle enthielt 2% Metall und war unmittelbar vor den Versuchen im gleichen Ofen bei 170—175° im Wasserstoffstrom reduziert.

Bei einem ersten Versuch beluden wir langsam strömenden Wasserstoff (höchstens 5 l in der Stde.) mit β -Pinen, das bis nahe an seinen Siedepunkt vorgewärmt war. Das Katalysat zerlegten wir mittels einer Widmer-Kolonne in 5 Fraktionen innerhalb der Grenzen 163° und 167.6° und prüften sie nach einander mit Permanganat-Lösung und Oleum (2% freies SO₃). Nur die beiden letzten erwiesen sich einigermaßen beständig dagegen; sie wurden vereinigt 3 Stdn. mit Oleum geschüttelt und nach dem Waschen durch Kochen über KOH und Natrium gereinigt: Sdp. 166—167° (korr.); $d_4^{20.5} = 0.8286$; $n_D^{20.5} = 1.4476$.

0.0741, 0.0808 g Sbst.: 0.2330, 0.2542 g CO₂, 0.0947, 0.1018 g H₂O.

C₁₀H₁₈ (138.14). Ber. C 86.87, H 13.13.

C₁₀H₂₀ (140.16). „ „ 85.62, „ 14.38.

Gef. C 85.76, 85.80, H 14.30, 14.10.

Dieses Analysen-Ergebnis wies zwar auf Menthan, C₁₀H₂₀, hin, doch zeigt ein Vergleich der physikalischen Konstanten mit denen des *p*-Menthans ohne weiteres, daß eine Identifizierung nicht zulässig ist. Wöllmer¹⁶⁾ gibt für reinstes, nach verschiedenen Methoden hergestelltes *p*-Menthan an: $d_4^{18.3} = 0.7931$; $n_D^{18.3} = 1.43708$; der Sdp. wird im Durchschnitt zu 169—170° angegeben¹⁷⁾. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme eines Gemenges von Pinan und Menthan, das sich natürlich kaum trennen läßt.

Tabelle II.

Sdp.	$n_D^{20.5}$	Austrittswinkel für ¹⁸⁾			
		D	H α	H β	H γ
—158°	1.46561	43° 50'	43° 23'	44° 56'	45° 53'
158—160°	1.46630	43° 43'	43° 18'	44° 48'	45° 43'
160—162°	1.46779	43° 28'	43° 4'	44° 33'	45° 28'
162—165°	1.46966	43° 9'	42° 44'	44° 11'	45° 3'
165—170°	1.47419	42° 23'	42° 3'	43° 23'	44° 7'
α -Pinen.....	1.46571	43° 49'	43° 22'	44° 55'	45° 55'
β -Pinen.....	1.47732	41° 51'	41° 26'	42° 51'	43° 45'
Pinan.....	1.46252	44° 21'	43° 51'	45° 41'	46° 50'

¹⁴⁾ B. 56, 1249 [1923].

¹⁵⁾ B. 62, 339 [1929].

¹⁶⁾ Dissertation, Techn. Hochschule München, 1913, S. 14.

¹⁷⁾ vergl. Beilstein, IV. Aufl., Bd. V, 48.

¹⁸⁾ Gemessen mit dem Refraktometer nach Pulfrich (Zeiss, „Neukonstruktion“), Prisma 1a.

Bei einem zweiten Versuch beluden wir zunächst den Kontakt mit Wasserstoff und katalysierten sodann in stehender Wasserstoff-Atmosphäre β -Pinen unter sonst gleichen Bedingungen mit einer Geschwindigkeit von 10–12 Tropfen Kondensat in der Minute. Wir teilten wiederum in 5 Fraktionen, deren Refraktionswerte in Tabelle II mit denen für α - und β -Pinen und Pinan zu Vergleichszwecken zusammengestellt sind.

Alle Fraktionen wurden von KMnO_4 oder von konz. H_2SO_4 angegriffen, waren also ungesättigt oder aromatischer Natur. Die Konstanten der 1. Fraktion sind fast identisch mit denjenigen des α -Pinsens. Geruch und Sdp. der letzten Fraktion ließen in ihr *p*-Cymol vermuten, weshalb wir sie in der üblichen Weise sulfurierten und auf das Bariumsalz der Sulfonsäure verarbeiteten. Der Krystallwasser-Gehalt des luft-trocknen Salzes bewies das Vorliegen von *p*-cymol-sulfonsaurem Barium, da sowohl die entsprechende *m*- wie die *o*-Verbindung nur 1 Mol. H_2O enthält.

0.4978 g Subst.: 0.0434 g H_2O .

$(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ (617.74) · Ber. H_2O 8.75. Gef. H_2O 8.72.

55. Wilhelm Dirscherl und Emil Braun: Zur Kenntnis des Acetoins und seiner Dimeren (1. Mitteil. über Acyloine).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. November 1929.)

Das Acetoin oder Dimethylketol (I) wurde zuerst von H. von Pechmann und F. Dahl¹⁾ dargestellt. Die Entdecker fanden, daß das flüssige Acetoin (Sdp. 145–146°) nach längerem Stehen von selbst in einen krystallisierten Körper vom Schmp. 126–128° überging, ohne daß durch Abkühlen eine Beschleunigung dieses Vorganges zu erreichen war. Versetzte man aber Acetoin mit einem Körnchen granulierten Zinks, so bildeten sich schon innerhalb weniger Stunden Krystalle von ähnlichem Aussehen, die aber bei 96–98° schmolzen. Beide Körper zeigten dieselbe analytische Zusammensetzung wie das Acetoin. Auch nach dem Impfen mit Krystallen der einen oder andern Art erfolgte die Bildung der krystallisierten Formen nicht rascher. v. Pechmann und Dahl schlossen, daß es sich nicht um eine Änderung des Aggregatzustandes (verzögerte Krystallisation), sondern um eine Polymerisation handle. Durch Schmelzen, Destillieren, ja sogar durch einfaches Auflösen verwandelten sich die Polymeren wieder in das Monomere. Über das Molekulargewicht der Polymeren konnte somit nichts ausgesagt werden.

Später bestimmte A. Kling²⁾ die Molekularrefraktion des flüssigen Acetoins zu 21.826. Für die Ketoform des Acetoins (I) berechnet sich $M = 22.216$, für die Cycloform (II) 21.612. Kling nahm auf Grund seines gefundenen Wertes an, daß im Acetoin beide Formen nebeneinander vorkämen.

Einen wirklichen Fortschritt brachten erst die Untersuchungen von O. Diels und E. Stephan³⁾. Sie stellten das Acetoin nach v. Pechmann und Dahl her, aber ihre Beobachtungen wichen von denjenigen dieser

¹⁾ B. 23, 2421 [1890].

²⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 5, 548 [1905].

³⁾ B. 40, 4336 [1907].