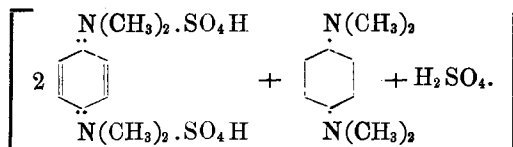


anfangs gebildete schwarze Niederschlag sich in eine fast farblose Krystallisation umgewandelt hat. Dieses Salz ist in trockenem Zustand bedeutend haltbarer als das vorige. An feuchter Luft entwickelt es ebenfalls Formaldehyd. In Wasser löst es sich mit viel schwächer blauer Farbe auf, als das drittelchinoide Salz, und diese Farbe wird auf Zusatz von Leukochlorid eine multiple.

Die Analysen stimmen annähernd zur Annahme, daß hier ein $\frac{2}{3}$ chinoides Sulfat vorliegt, entsprechend der Formel:



Titration (mit Präparaten von 3 Darstellungen).

Sbst.: 0.1589, 0.0981, 0.1265 g. 66.6, 41.7, 52.5 ccm $\frac{n}{100}$ -SnCl₂-Lösung.

Atome H für C₃₀H₅₄N₆(SO₄)₅. Ber. 4.0. Gef. 4.12, 4.16, 4.06.

Schwefel: 0.3725 g Subst.: 0.4666 g BaSO₄

C₃₀H₅₄N₆(SO₄)₅ Ber. S 16.41. Gef. S 17.20.

255. Richard Willstätter und Erwin W. Mayer: Über Reduktion mit Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen
Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Die Reduktion von Phytol (C₂₀H₄₀O) zum gesättigten Alkohol bot uns eine Aufgabe, die mit den bekannten chemischen Methoden nicht zu lösen war. Da das Phytol unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig ist, versagt die so fruchtbare Methode von Sabatier und Senderens, die das Überleiten der Dämpfe über den erhitzten Katalysator fordert; auch das Verfahren von W. Ipatiew¹⁾ ist nicht anwendbar, weil Phytol schon beim mäßigen Erhitzen (gegen 150°) Zersetzung erleidet. Natrium oder Kalium mit Alkoholen sind ohne Wirkung. Der indirekte Weg der Reduktion, Addition von Halogenwasserstoff und darauf folgende Reduktion, führt nicht zum Dihydrophytol; das ungesättigte Phyten (C₂₀H₄₀) ist vielmehr auf diese Weise erhalten worden²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1281 [1907].

²⁾ R. Willstätter und F. Hocheder, Ann. d. Chem. **354**, 255 [1907].

Zu einer brauchbaren Methode führen uns einige neuere Beobachtungen über die Reduktion ungesättigter Fette und Fettsäuren, welche auf zwei verschiedenen und doch wahrscheinlich im Wesen übereinstimmenden Wegen bewerkstelligt worden ist: elektrolytisch und durch Anwendung fein verteilter Metalle, durch eine merkwürdige Erweiterung der Methode von Sabatier und Senderens.

Die elektrolytische Reduktion von ungesättigten Fettsäuren und ihren Estern erzielen C. F. Boehringer & Söhne¹⁾ in dem D. R. P. 187788 unter Anwendung von platinieren Platinkathoden; Ölsäure liefert so in guter Ausbeute Stearinsäure. Nach diesem Verfahren gelingt uns auch die Darstellung des Dihydrophytols, das durch fraktionierte Destillation von gleichzeitig gebildetem Kohlenwasserstoff getrennt werden kann. Noch besser ist das Resultat mit dem rein chemischen zweiten Verfahren.

Das D. R. P. 141029 von Leprince und Siveke²⁾ bezweckt die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren und Fette mit Hilfe von katalytisch wirkenden, fein verteilten Metallen und zwar nicht nur durch Überleiten der Dämpfe mit Wasserstoff über den Katalysator, also nach den Bedingungen des Prozesses von Sabatier und Senderens, sondern auch durch Einleiten von Wasserstoff in das erhitzte Gemisch von Nickelpulver mit der ungesättigten Substanz.

Zu einem bemerkenswerten Fortschritt bei der Reduktion von Ölsäure kommt nun S. Fokin³⁾ in Charkow, indem er außer Nickel und Kobalt bei höherer Temperatur auch Platin und Palladium erprobt. Damit gelingt die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur. Im Anschluß an eine Untersuchung über die elektrolytische Reduktion von ungesättigten Fettsäuren erwähnt Fokin den Versuch, Ölsäure in ätherischer Lösung durch Einleiten von Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz zu hydrieren. Er erhält nach $\frac{1}{2}$ Stunde 24%, nach 5 Stunden 90% Stearinsäure (vom Schmp. 54.8°). Palladiumschwarz liefert auch schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde Stearinsäure.

Die Anwendung von Platin zur Übertragung des Wasserstoffes ist freilich nichts Neues. H. Debus⁴⁾ hat mit Hilfe dieses Überträgers schon im Jahre 1863 Blausäure zu Methylamin reduziert, und nach manchen analogen Beobachtungen haben P. Sabatier und

1) Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1287 und **1908**, I, 185.

2) Chem. Zentralbl. **1903**, I, 1199.

3) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 419 und **39**, 607; Chem. Zentralbl. **1906**, II, 758; **1907**, II, 1324.

4) Ann. d. Chem. **128**, 200 [1863].

J. B. Senderens¹⁾ die Wirkungsweise des Platins öfters in Parallele zur Anwendung des Nickels untersucht. Aber gerade das Beispiel von Fokin regt an zur Verallgemeinerung der Methode für die Reduktion der Äthylenbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe von Platin.

Zwischen den Reaktionen bei diesem Verfahren und bei der Methode von Sabatier und Senderens scheint kein wesentlicher Unterschied zu bestehen; ähnliche Wirkungen, wie sie das Nickel bei erhöhter Temperatur vermittelt, lassen sich unter Anwendung von Platin in der Kälte erreichen.

Ein großer Unterschied aber besteht infolgedessen in dem Anwendungsgebiet der beiden Verfahren. Gerade für solche Substanzen, die nicht flüchtig genug oder zu zersetzlich sind, um über Nickel geleitet zu werden, eignet sich das Einleiten von Wasserstoff bei Gegenwart von Platin. Im Folgenden beginnen wir, die Nützlichkeit der Methode an einigen Beispielen mit schwer reduzierbarer Äthylenbindung zu beschreiben.

Das Platinschwarz stellten wir nach den Angaben von O. Löw²⁾ dar; es wurde durch häufiges Dekantieren ausgewaschen und getrocknet. Beim Einleiten von Wasserstoff geht oft etwas Platin als Organosol in den Äther; um es zu beseitigen, bedarf es wiederholten Abdampfens der ätherischen Lösung; auch durch Schütteln mit Natriumsulfat wird es gefällt.

Die Reduktion der Ölsäure fanden wir auch bestätigt bei Anwendung ihres Äthylesters; er liefert quantitativ Stearinsäureester vom Schmp. 33°. Ferner erzielten wir die Hydrierung von höher molekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie von Alkoholen; in letzterem Fall trat als Nebenprodukt das entsprechende Paraffin auf. Sogar die Perhydrierung von Benzolderivaten gelingt bei gewöhnlicher Temperatur.

Reduktion von Phyten³⁾.

Für die Reduktion von Olefinen ist die Methode nur von Bedeutung, wenn es sich um schwer flüchtige Stoffe handelt.

Aus Phyten erhielten wir den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{42}$, Phytan, als eine gegen Brom und gegen Permanganat beständige Flüssigkeit vom Sdp. 169.5° unter 9.5 mm Druck; $d_4^0 = 0.803$.

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 4, 344, 355, 367, 415 [1905].

²⁾ Diese Berichte 23, 289 [1890].

³⁾ Ausführlichere Angaben über Phytan und Dihydrophytol sollen in einer Arbeit über Phytol veröffentlicht werden.

Reduktion ungesättigter Alkohole.

Oleinalkohol. Der ungesättigte Alkohol entsteht nach L. Bouvéault und G. Blanc¹⁾ vielleicht als Gemisch von zwei Stereoisomeren bei der Reduktion von Ölsäureester; er wird als Flüssigkeit vom Sdp. 200° bei 13 mm. Druck beschrieben. Wir stellten die Verbindung nach dieser schönen Methode dar und reinigten sie durch wiederholte fraktionierte Destillation, die zur Abtrennung hochsiedender Beimischungen notwendig war. Der Oleinalkohol krystallisierte leicht und schmolz unscharf zwischen 0.5° und 5°; Sdp. 195° unter 8 mm Druck.

Die Reduktion bei Gegenwart von Platin verlief sehr rasch und war quantitativ; der erhaltene Octadecylalkohol bildete, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Schuppen vom Schmp. 57—58° (Schmelzpunkt nach F. Krafft²⁾: »kaum tiefer als 59°«).

Erucylalkohol. Nach der Methode von Bouvéault und Blanc stellten wir aus Erucasäure den noch nicht beschriebenen ungesättigten Alkohol C₂₂H₄₄O³⁾ dar: Schmp. 34.5°, Schmelzpunkt seines Dibromids 45—45.5°. Die Reduktion mit Hilfe von Platin führt leicht zu dem gesättigten Alkohol C₂₂H₄₆O, welcher der Behensäure entspricht. Dieser Dokosylalkohol schmilzt bei 71—71.5°, sein Phenylurethan bei 86—86.5°.

Geraniol. Die Reduktion des Geraniols erfolgt schwieriger; erst nach mehrtägigem Einleiten von Wasserstoff war das Produkt beständig gegen Brom. Es erwies sich als ein Gemisch, das durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck leicht und scharf getrennt werden konnte in seine beiden Bestandteile, den gesättigten Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₂ (ca. 60 %) und den gesättigten Alkohol C₁₀H₂₂O (ca. 40 %).

Das 2.6-Dimethyl-octan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Es destilliert unter 724 mm Druck zwischen 156.5° und 158°; $d_4^0 = 0.741$, $d_4^{20} = 0.730$.

0.1593 g Sbst.: 0.4920 g CO₂, 0.2206 g H₂O.

C₁₀H₂₂. Ber. C 84.41, H 15.59.

Gef. » 84.23, » 15.49.

Dieses Reduktionsprodukt des Geraniols ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem Kohlenwasserstoff, den W. Markownikoff und

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 1210 [1904].

²⁾ Diese Berichte 16, 1722 [1883] und 17, 1628 [1884].

³⁾ Die genauere Beschreibung und Analyse des Erucylalkohols und seines Reduktionsproduktes beabsichtigen wir in anderem Zusammenhang mitzuteilen.

A. Reformatsky¹⁾ durch Erhitzen ihres Roseols aus bulgarischem Rosenöl mit Jodwasserstoffsäure auf 200° erhalten haben. Sie geben den Sdp. 158—160° an und $d_4^0 = 0.77003$, sie äußern aber selbst Zweifel an der Richtigkeit dieser Zahl, da für die anderen Decane niedrigere Dichten gefunden worden sind.

Das 2.6-Dimethyloctanol-8 (Tetrahydrogeraniol) haben schon Bouveault und Blanc²⁾ vor kurzem durch Synthese des β -Isohexylcrotonsäureesters und Reduktion desselben gewonnen und als ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 118° bei 15 mm Druck und $d_4^0 = 0.849$ beschrieben. Nach unserem Verfahren erhält man den Alkohol leicht in sehr reinem Zustand; er destilliert unter 7.5 mm Druck scharf bei 98° (Quecksilber im Dampf) und besitzt einen sehr angenehmen, milden Geruch. $d_4^0 = 0.840$.

0.1664 g Sbst.: 0.4614 g CO₂, 0.2091 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.87, H 14.01.

Gef. » 75.62, » 14.05.

Die Reduktion der aliphatischen Terpenkörper unter Anwendung von Platin bei gewöhnlicher Temperatur könnte wohl technische Bedeutung erlangen.

Phytol. Die Reduktion verlief langsam, sie lieferte in guter Ausbeute das gesättigte Dihydrophytol (C₂₀H₄₂O) als ein farbloses Öl vom Sdp. 201.5—202° unter 9.5 mm Druck und $d_4^0 = 0.849$; als Nebenprodukt trat der oben erwähnte Kohlenwasserstoff Phytan auf.

Reduktion der Benzoesäure.

Benzoesäure wird in ätherischer Lösung langsam hydriert. Dabei wird keine Spur von partiell hydrierter Säure nachweisbar, sondern in der Lösung tritt die Hexahydroverbindung neben unveränderter Benzoesäure auf. Wir trennten die beiden Säuren durch fraktioniertes Auflösen in niedrig siedendem Petroläther, worin die hydrierte Säure leichter löslich ist als die aromatische. Die Lösung wurde abgedampft und der Rückstand wieder mit Petroläther ausgezogen; dieses Verfahren wiederholten wir etwa fünfmal. So konnten wir aus 40 g Benzoesäure 5.4 g eines niedrig schmelzenden Rohproduktes isolieren, das zum größten Teil zwischen 234—235° (Quecksilber im Dampf) übergang und dann bei 26.5—27.5° schmolz, mithin einige Grade

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 48, 293, 308 [1893].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 1209 [1904]. Bouveault und Blanc bezeichnen den Alkohol wohl versehentlich als 2.7-Dimethyloctanol-9 (siehe auch Chem. Zentralbl. 1905, I, 25).

niedriger als reine Hexahydrobenzoesäure. Die Angaben schwanken zwischen 28° nach O. Aschan¹⁾ und 30,5—31° nach H. Bucherer²⁾. Das Präparat war analysenrein.

0.1798 g Sbst.: 0.4338 g CO₂, 0.1477 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.60, H 9.44.

Gef. » 65.80, » 9.19.

256. Richard Willstätter und Tokuhei Kametaka: Zur Kenntnis des Cyclooctans und Cycloheptans³⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Bei der Darstellung von Cyclobutan aus Cyclobuten ist beobachtet worden⁴⁾, daß der gesättigte Kohlenwasserstoff nach der Methode von Sabatier und Senderens bei 180—200° weiter zu Butan reduziert wird. Noch viel leichter erfolgt die Ringöffnung beim Trimethylen⁵⁾; es wird unter den nämlichen Bedingungen schon bei 80—120° zu Propan reduziert.

Die Spannung ist also in den Ringen aus drei und vier Atomen Kohlenstoff größer als im Cyclohexan, das nach P. Sabatier und J. B. Senderens⁶⁾ beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel kein Hexan gibt, sondern sich bei 270—280° unter Bildung von Methan und Benzol zersetzt. Wir haben nun vergleichsweise das Verhalten von Cycloheptan und Cyclooctan gegen Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel untersucht: sie werden nicht reduziert, sondern isomerisiert.

Cycloheptan hat W. Markownikoff⁷⁾ aus Suberon dargestellt, nämlich als Hauptprodukt der Einwirkung von Zinkstaub und Weingeist auf Suberylbromid. Wir gingen zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs vom Tropan aus, das bei der erschöpfenden Methylierung Cycloheptadien (Hydrotropiliden) liefert⁸⁾; dieses wird nach der

¹⁾ Ann. d. Chem. **271**, 262 [1892]. ²⁾ Diese Berichte **27**, 1230 [1894].

³⁾ Dritte Mitteilung zur Kenntnis der Cyclooctanreihe; die früheren Mitteilungen: diese Berichte **38**, 1975 [1905] und **40**, 957 [1907].

⁴⁾ R. Willstätter und J. Bruce, diese Berichte **40**, 3979 [1907].

⁵⁾ Dieselben, diese Berichte **40**, 4456 [1907].

⁶⁾ Ann. chim. phys. [8] **4**, 363 und 457 [1905].

⁷⁾ Ann. d. Chem. **327**, 59 [1903].

⁸⁾ R. Willstätter, diese Berichte **30**, 721 [1897] und Ann. d. Chem. **317**, 232 [1901].