

phenylen-phenyl-methan (Phenylfluoren) und Biphenylen-phenyl-chlor-methan in einem dünnwandigen Glasgefäß unter Luftausschluß einige Tage der Einwirkung des Sonnenlichtes oder des Lichtes einer Quecksilberlampe aus, filtriert dann die in reichlicher Menge ausgeschiedenen, schönen, weißen Krystalle des reinen Dibiphenylen-diphenyl-äthans ab und exponiert die abfiltrierte Lösung von neuem, bis eine Zunahme der ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr zu beobachten ist. Die Flüssigkeit raucht zuletzt beim Öffnen des Gefäßes ziemlich stark an der Luft infolge ihres Gehaltes an Chlorwasserstoff, welcher bei der Reaktion gebildet wird.

Das so dargestellte Dibiphenylen-diphenyl-äthan erwies sich als vollkommen rein und war absolut identisch mit dem Produkt, welches wir früher<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Kupferbronze auf die heiße benzolische Lösung von Biphenylen-phenyl-chlormethan erhalten haben.

#### 548. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXII. Hydrogenisation der Terpene.

(Eingegangen am 17. November 1910.)

In Gegenwart von katalytisch wirkendem Nickel findet, wie Sabatier und Senderens gezeigt haben<sup>2)</sup>, eine Hydrogenisation der Terpene statt, unter Bildung von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen oder von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, je nach der Struktur der betreffenden Terpene. Limonen z. B. addiert vier Atome Wasserstoff und bildet Hydrocymol, während aus Pinen bei der Hydrogenisation ein Hydrocymen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}$  mit einer Doppelbindung im Kerne gebildet wird. Sabatier und Senderens untersuchten auch die Wirkung von reduziertem Kupfer auf Limonen, und da das Kupfer als Katalysator, wie sie gezeigt hatten, eine Addition von Wasserstoff nur an Doppelbindungen in aliphatischen Seitenketten hervorruft, addierte Limonen nur zwei Atome Wasserstoff unter Bildung eines Menthens  $C_{10}H_{18}$ .

G. Vavon<sup>3)</sup> untersuchte in letzter Zeit die Hydrogenisation einiger Terpen-Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Platinmohr. Pinen gibt beim Durchschütteln mit diesem Katalysator einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ , aus Limonen wird ein Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  gebildet;

<sup>1)</sup> Diese Berichte **43**, 1753 [1910].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **132**, 1333 [1901].

<sup>3)</sup> Compt. rend. **149**, 197 [1910].

nach ihren Eigenschaften sind diese Kohlenwasserstoffe denjenigen, welche Sabatier und Senderens bei der Hydrogenisation von Pinen und Limonen erhielten, ähnlich.

Die bis jetzt bei der katalytischen Hydrogenisation der Terpene erhaltenen Resultate sind noch zu unvollständig, als daß man irgend welche Regeln über den Verlauf dieser Reaktion bei einer Klasse von Verbindungen von einer so verschiedenartigen Struktur, wie wir sie bei den Terpenen finden, aufstellen könnte; ich entschloß mich deshalb, eine Reihe von Hydratationsversuchen in diesem Gebiet mit verschiedenen Katalysatoren unter hohem Druck vorzunehmen.

Hauptsächlich wurden Versuche über die katalytische Wirkung von Kupferoxyd auf den Verlauf der Hydrogenisation angestellt; mein Ziel war hierbei, einerseits die Möglichkeit der Anwendung dieses Katalysators bei der Hydrogenisation der Terpene, welche sehr häufig eine Doppelbindung im Kerne haben<sup>1)</sup>, endgültig festzustellen, andererseits aber den Verlauf der Hydrogenisation von Verbindungen, welche zwei Doppelbindungen — im Kerne und in der Seitenkette — haben, näher kennen zu lernen.

#### Hydrogenisation des Limonens.

Zu den Versuchen wurde ein Limonen mit dem Sdp. 176° genommen;  $d_{20} = 0.8595$ ;  $[\alpha] = 75.50^\circ$ . In einen Apparat mit einem eisernen Rohr wurden 25—50 g Limonen eingeführt und so lange erhitzt, bis keine Druckveränderung mehr stattfand. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle auf S. 3548 zusammengestellt.

Wie die Tabelle zeigt, addiert Limonen bei der katalytischen Wirkung von Kupferoxyd oder reduziertem Kupfer (Kupferoxyd wirkt insofern besser, als es das Arbeiten bei einer niedrigeren Temperatur gestattet) Wasserstoff unter Bildung eines Menthens von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}$  oder eines Polymethylen-Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}$ . In den Versuchen 1, 2 und 4 wird aus Limonen nach einer einmaligen Hydrogenisation ein Kohlenwasserstoff gebildet (wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Isomeren), welcher mit Nitrosylchlorid keine krystallinische Verbindung gibt, mit Brom ein flüssiges Bromid bildet, mit dem Nitrierungsgemisch energisch reagiert und Kaliumpermanganatlösung entfärbt; seine Analyse entspricht ziemlich nahe der Formel  $C_{10}H_{18}$ . Augenscheinlich beschränkt sich die Hydrogenisation auf die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Doppelbindung in der aliphatischen Seitenkette unter Bildung des Kohlenwasserstoffes  $CH_3 - C_6H_8 - CH \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 3392 [1910].

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	P am Anfang in Atm.	P am Schluß in Atm.	T <sup>o</sup>	Zeit in Stunden	d <sub>20</sub>	α	Analyse					Reaktionsprodukt.
									Sbst. g	CO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O g	C %	H %	
1	Limonen	CuO	110	80	280 <sup>o</sup>	18	—	18.20	0.1831 0.1837	0.5863 0.5874	0.2124 0.2107	87.33 87.27	12.89 12.75	Sdp. 173—176 <sup>o</sup> Sdp. 176—185 <sup>o</sup>
2	Limonen	CuO	120	74	300 <sup>o</sup>	6	—	—	0.1721 0.1806	0.5513 0.5751	0.1989 0.2112	87.36 86.90	12.84 13.00	Sdp. 172—174 <sup>o</sup> Sdp. 174—176 <sup>o</sup>
3	Dihydrocarven	CuO	125	90	310 <sup>o</sup>	12	0.8016	0 <sup>o</sup>	0.1760	0.5574	0.2260	85.93	14.05	Sdp. 169—170 <sup>o</sup> , mit dem Nitrier- Gemisch keine Reaktion
4	Hydriertes Limonen	Cu	129	78	330 <sup>o</sup>	15	—	—	—	—	—	—	—	Sdp. 167—172 <sup>o</sup> , starke Reaktion mit dem Nitrier- Gemisch
5	Hydriertes Limonen	Cu	120	103	320 <sup>o</sup>	12	0.7965	0 <sup>o</sup>	0.1440	0.5504	0.2207	86.26	14.10	Sdp. 169—170 <sup>o</sup> , keine Reaktion mit dem Nitrier- Gemisch

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 86.95, H 13.08.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. » » 85.71, » 14.29.

Wenn man jedoch diesen Kohlenwasserstoff einer nochmaligen Hydrogenisation unterwirft, findet die Anlagerung von weiteren zwei Wasserstoffatomen an die Doppelbindung im Kerne statt, und es bildet sich Menthan (*p*-Methyl-isopropyl-hexahydrobenzol), das nach seinen Eigenschaften dem von G. Vavon in Gegenwart von Platinmohr und von Sabatier und Senderens mittels reduziertem Nickel erhaltenen Kohlenwasserstoffe vollkommen entspricht.

Auf diese Weise wird Wasserstoff unter Druck von Limonen in Gegenwart von Kupferoxyd unter Bildung von Menthan addiert. Die Ausbeute ist äußerst befriedigend, denn es werden dabei nur sehr wenig Kondensationsprodukte gebildet.

#### Hydrogenisation des Pinens.

(In Gemeinschaft mit Hrn. Drachusow.)

Zu den Versuchen wurde die bei 155—156<sup>o</sup> siedende Fraktion des französischen Terpentins genommen; d<sub>20</sub> = 0.8546; [α] = 33.48<sup>o</sup>; Refraktionswinkel [β]<sub>D</sub> = 41<sup>o</sup>10'; n (Refraktionskoeffizient)

= 1.47488. In den Hochdruckapparat wurden in den einzelnen Versuchen 5—30 g. des Kohlenwasserstoffes und 3—5 g. des Katalysators eingeführt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 110—120 Atm. eingepumpt.

In Gegenwart von Eisen findet keine Hydrogenisation des Pinens, sondern eine Sprengung des Tetramethylenringes und eine Isomerisation zu Dipenten statt, wobei außerdem auch Polymerisationsprodukte gebildet werden. Aus 50 g. Pinen wurden folgende Produkte erhalten: Fraktion mit dem Sdp. 170—180°: 25 g., Fraktion 180—220°: 10 g. und 12 g. Kondensationsprodukte. Die Fraktion 170—180° blieb bei einer erneuten Hydrogenisation unverändert und bestand, nach ihren Reaktionen zu urteilen, aus Dipenten.

In Gegenwart von Kupferoxyd findet eine Hydrogenisation des Pinens statt, wobei die Menge des addierten Wasserstoffs von der Versuchstemperatur abhängt. So z. B. zeigt der Versuch, daß bei 265° ein Produkt von der ungefähren Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}$  gebildet wird. Wenn man aber die Temperatur niedriger hält (240°), wird ein Produkt gewonnen, welches, nach der Analyse zu urteilen, unhydriertes Dipenten enthält.

Wenn die Hydrogenisation des Pinens bei 280—290° vor sich geht, findet die Anlagerung von zwei Molekeln Wasserstoff statt und man erhält einen Kohlenwasserstoff,  $d_{20} = 0.7949$ , dessen Analyse Zahlen gibt, welche der Formel des Menthans so ziemlich entsprechen.

0.1804 g. Sbst.: 0.5681 g.  $CO_2$ , 0.2295 g.  $H_2O$ .

$C_{10}H_{20}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.88, » 14.13.

Da aber dieser Kohlenwasserstoff trotz der guten, bei der Analyse erhaltenen Zahlen Kaliumpermanganatlösung entfärbt, mit dem Nitrierungsgemisch ziemlich energisch reagiert und außerdem in ziemlich weiten Grenzen (163—170°) siedet, kann er nicht für reines Menthan angesehen werden, weshalb er auch einer nochmaligen Hydrogenisation unterworfen wurde. Dabei wurde schließlich eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche zum größten Teil ebenfalls bei 163—170° siedete, dieselben Eigenschaften, wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff zeigte und auch dieselben Zahlen bei der Analyse gab; dessenungeachtet konnte aber ein gewisser Unterschied in ihrem Verhalten zu Kaliumpermanganatlösung und zum Nitrierungsgemisch bemerkt werden: die Einwirkung ist in beiden Fällen schwächer als bei dem Kohlenwasserstoff vor der zweiten Hydrogenisation, obgleich auch hier beim Zusammenbringen mit dem Nitrierungsgemisch eine Erwärmung stattfand und der Inhalt aus dem Proberohr herausgeschleudert wurde.

In der Voraussetzung, daß die Einwirkung der beiden genannten Reagenzien auf das Produkt der Hydrogenisation dadurch bedingt wird, daß dasselbe irgend eine Beimengung enthält, welche Wasserstoff in Gegenwart von Kupferoxyd nicht addiert, wurde ein Versuch gemacht, diese Beimengung durch Oxydation aus den Produkten der ersten und der zweiten Hydrogenisationen mittels einer 5-prozentigen Kaliumpermanganatlösung zu entfernen. Die Oxydation wurde in einem Kolben unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit mittels einer Wasserturbine vorgenommen und dauerte 6—8 Stunden. Der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde mit Äther extrahiert; nach dem Abdestillieren des letzteren siedete der Kohlenwasserstoff, wie zuvor, bei 163—170° und verhielt sich zu Kaliumpermanganatlösung und zum Nitrierungsgemisch ganz ebenso, wie vor der Oxydation. Er wurde in zwei Fraktionen, I. 163—166° und II. 166—169°, geteilt, deren Analyse folgende Zahlen gab:

C I. 85.86, II. 85.85, H I. 14.28, II. 14.08,

dieselben Zahlen, welche der Kohlenwasserstoff auch vor der Oxydation gab.

Die Einwirkung des Nitrierungsgemisches auf den Kohlenwasserstoff kann man folglich nicht ausschließlich dem Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffes mit einer Doppelbindung zuschreiben; um das Produkt dieser wiederholten Hydrogenisation des Pinens näher zu charakterisieren, haben wir dasselbe noch einer weiteren, also einer dritten Hydrogenisation unterworfen.

Bei der ersten Hydrogenisation wurden aus 86 g Pinen 74 g des bei 163—170° siedenden Produktes und 12 g höher siedende Produkte erhalten. Bei der zweiten Hydrogenisation der Fraktion 163—170° wurden 61 g des bei 163—170° siedenden Produktes und nur 2 g Kondensationsprodukte erhalten, und endlich bei der dritten Hydrogenisation der Fraktion 163—170° wurde ein Kohlenwasserstoff ( $d_{20} = 0.7949$ ) erhalten, der vollständig bei 163—169° destillierte und im Destillierkolben nur 1 g einer höher siedenden Substanz zurückließ.

0.2099 g Subst.: 0.6586 g  $\text{CO}_2$ , 0.2747 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.37, » 14.54.

Die Einwirkung des Nitrierungsgemisches auf das Produkt der dritten Hydrogenisation ist ziemlich schwach; aber auch in dem letzten Falle findet beim Zugießen des Nitrierungsgemisches eine Erwärmung statt, was nicht sein dürfte, wenn das Produkt aus einem reinen Polymethylen-Kohlenwasserstoff bestehen würde.

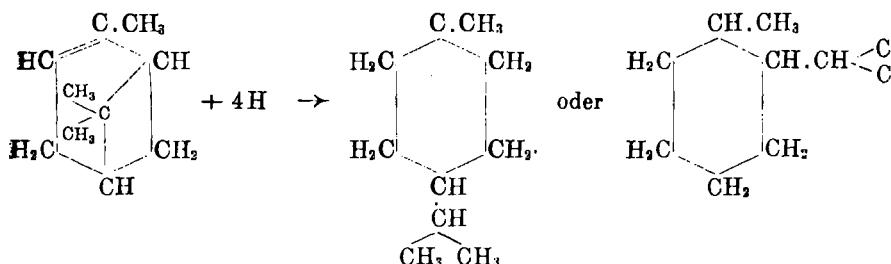
Was die Wirkung des Nitrierungsgemisches auf die über  $170^{\circ}$  siedende, nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffes im Destillierkolben zurückbleibende Fraktion betrifft, erwies es sich, daß die Reaktion dabei äußerst energisch verläuft, ganz abgesehen davon, ob der Rückstand von der ersten, zweiten oder dritten Hydrogenisation stammt. Daraus kann man schließen, daß gerade dieses bei der Hydrogenisation des Pinens sich bildende Nebenprodukt die Reaktion mit dem Nitrierungsgemisch bewirkt, und da bei wiederholter Hydrogenisation, wie die Destillation zeigt, die Menge dieses Produktes allmählich abnimmt, wird auch die Reaktion mit dem Nitrierungsgemisch immer schwächer.

Bei der Hydrogenisation von Trimethyl-äthylen mit Kupferoxyd bildet sich, wie der eine von uns gezeigt hat<sup>1)</sup>, außer dem entsprechenden Grenzkohlenwasserstoff, als normalem Produkt der Reaktion, noch ein Oxydationsprodukt, infolge der Wasseranlagerung an den Äthylen-Kohlenwasserstoff; die Analyse und die anderen Eigenschaften dieses Oxydationsproduktes zeigten, daß es ein tertiärer Alkohol war. Die Bildung eines hochsiedenden Nebenproduktes bei der Hydrogenisation des Pinens konnte ebenfalls durch Hydratation an einer der Doppelbindungen stattfinden, wobei ein Alkohol oder ein Keton entstehen muß, welche die Reaktion mit dem Nitrierungsgemisch und mit Kaliumpermanganatlösung bedingen.

Was den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{20}$  betrifft, muß man nach seinen weiten Grenzen annehmen, daß wir ein Gemenge von Isomeren vor uns haben. In der Tat zeigen die Versuche, bei denen Pinen in einem eisernen Rohr ohne Katalysatoren erhitzt wurde, daß bei  $250-260^{\circ}$  eine Isomerisation des Pinens zu Dipenten stattfindet; in Gegenwart des Katalysators werden wahrscheinlich folgende Reaktionen vor sich gehen: Hydrogenisation der Doppelbindung im Kerne des Pinens; Sprengung des Tetramethylenringes zugleich mit einer Hydrogenisation; Isomerisation des Pinens zu Dipenten mit einer Anlagerung von einer oder von zwei Molekeln Wasserstoff an letzteres. Als Endresultat dieser Vorgänge haben wir bei der Anlagerung einer Molekel Wasserstoff die Bildung von Dihydro-pinen oder von Dihydro-dipenten zu erwarten; bei der Anlagerung von vier Wasserstoffatomen erhalten wir Menthan, welches dabei in zwei Isomeren auftreten kann, je nachdem, in welcher Weise die Sprengung des Tetramethylenringes vor sich gehen wird; das Isopropyl kann hinsichtlich der Methylgruppe die *ortho*- oder die *para*-Stellung einnehmen:

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2091 [1909].



Möglicherweise können derart die weiten Siedetemperturgrenzen des erhaltenen Menthans erklärt werden. Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, als bei der Hydrogenisation des Limonens ein ziemlich einheitliches Menthan mit dem Sdp. 169—170° erhalten wird.

In Gegenwart von reduziertem Kupfer geht die Hydrogenisation des Pinens in ähnlicher Weise, wie auch in Gegenwart von Kupferoxyd vor sich, mit dem Unterschiede, daß bei einer Temperatur von 280—290° dabei ein Produkt (Sdp. 169—175°) erhalten wird, welches der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  ziemlich gut entspricht, während in Gegenwart von Kupferoxyd bei derselben Temperatur die Bildung des Kohlenwasserstoffes  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  erreicht wird. Nur bei einer Temperatur von 300° geht die Hydrogenisation weiter; um aber den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  (Sdp. 166—169°,  $d_{20} = 0.7970$ ) zu erhalten, muß man zwei auf einander folgende Hydrogenisationen vornehmen.

In Gegenwart von Nickeloxyd geht die Anlagerung von Wasserstoff an Pinen mit größerer Geschwindigkeit und bei einer niedrigeren Temperatur als beim Kupferoxyd vor sich, und man erhält ein bei 163—169° siedendes Menthan ( $d_{20} = 0.8028$ ); höher siedende Produkte werden ungefähr zweimal so wenig als beim Kupferoxyd erhalten.

0.1868 g Sbst.: 0.5875 g  $\text{CO}_2$ , 0.2398 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.76, » 14.62.

Das Nitrierungsgemisch bewirkt eine ebensolche Gelbfärbung und Erwärmung des Kohlenwasserstoffes, wie bei dem Produkte der dritten Hydrogenisation mittels Kupferoxyd. Bei einer zweiten Hydrogenisation des erhaltenen, bei 163—169° siedenden Kohlenwasserstoffes gewinnt man ein Produkt, welches dieselben Eigenschaften hat und mit dem Nitrierungsgemisch ganz in derselben Weise reagiert, wie der Kohlenwasserstoff von der ersten Hydrogenisation.

Zum Vergleich des Menthans, welches bei der Hydrogenisation des Pinens mit verschiedenen Katalysatoren erhalten wird, mit Menthan aus Cymol, wurde letzteres mittels Nickeloxyd hydrogenisiert und

dabei ein Kohlenwasserstoff, Sdp. 167—170° ( $d_{20} = 0.8038$ ), erhalten, der von dem Nitrierungsgemisch gar nicht angegriffen wurde, im übrigen aber ganz ähnliche Eigenschaften wie das Menthan aus Pinen besaß.

0.1780 g Subst.: 0.5392 g  $\text{CO}_2$ , 0.2316 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.22, » 14.46.

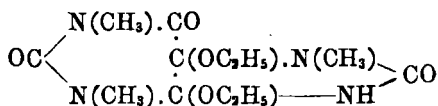
St. Petersburg,  $\frac{12.}{25}$ . September 1910, Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie.

#### 549. Heinrich Biltz: Derivate einer Ischarnsäure.

[Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Krebs.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1910.)

Bei seinen Arbeiten über Kaffein<sup>1)</sup> usw. fand E. Fischer die auffallende und lange Zeit einzig dastehende Reaktion, daß Trimethylharnsäure mit Alkohol und Brom glatt unter Aufnahme zweier Alphoxyle reagiert. Offenbar treten diese an die Kohlenstoff-Doppelbindung<sup>2)</sup>:



1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther.

Als Ausgangsmaterial für das interessante Apokaffein und seine Abbaustoffe einerseits, für Hypokaffein und seine Spaltungsprodukte andererseits beansprucht dieser eigenartige Stoff besonderes Interesse.

Die angeführte Formel gibt das Verhalten des Stoffes befriedigend wieder. Auffallend ist nur das Ausbleiben einer allen analogen Glykoläthern von Glyoxalonen gemeinsamen Reaktion, die ich vor etwa Jahresfrist beschrieb<sup>3)</sup>. Diese Glykoläther verlieren bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes und vielfach schon bei niedrigerer Tem-

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 272 [1882].

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte **30**, 552 [1897]; **32**, 495 [1899].

<sup>3)</sup> H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 169 [1909].