

sodann bei vorsichtigem Ausspritzen mit Wasser Fraktionen, die bei 113—121° bzw. 110° schmolzen. Aus letzteren beiden ließ sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reines β -Oxim vom Schmp. 115—116° gewinnen, das mit synthetischem β -Oxim keine Depression gab. Der Schmelzpunkt war zwar scharf, aber die geschmolzene Substanz blieb noch 2—3° oberhalb trübe, um dann klar zu werden, genau wie Hantzsch (loc. cit.) angibt.

In ganz analoger Weise wurden aus der 9 Tage belichteten alkoholischen Lösung des α -Anisylphenyl-ketoxins Fraktionen gewonnen, die bei 143—144°, 145—146°, 123—133°, 117—122° schmolzen. Aus der letzten konnte scharf bei 116—117° schmelzendes β -Oxim (soll 115—116°) isoliert werden¹⁾.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.
Rostock, Februar 1911.

86. A. Skita und H. Ritter:

Über die Sabatiersche Reduktion und ihre Umkehrung.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. Februar 1911.)

Bei der Sabatierschen Reduktion der Phenole²⁾ haben wir gefunden, daß außer den hydrierten Ketonen und Alkoholen noch andere Substanzen gebildet werden, nämlich hydrierte und aromatische Kohlenwasserstoffe; bei der Hydrierung von Phenol wurde noch Tetra- und Hexahydrobenzol nebst Benzol erhalten, und bei Hydrierung von *m*-Kresol konnten noch Hexahydro-toluol und Toluol nachgewiesen werden.

Dementsprechend ergaben die Zwischenglieder dieser Reaktionen Cyclohexanon und Methyl-1-cyclohexanol-2, auf dieselbe Art behandelt, analoge Resultate. Im ersten Falle war Cyclohexan, Benzol und Phenol, im anderen Falle Hexahydro-toluol, Toluol und Kresol neben dem Keton-Alkohol-Gemisch entstanden. Hierbei zeigte sich, daß die Phenolbildung mit der Wasserstoff-Geschwindigkeit ab- und mit der Steigerung der Temperatur zunahm.

Die Bildung der Kohlenwasserstoffe ist ein Beleg dafür, daß das Reduktionsschema³⁾, welches für aliphatische Ketone aufgestellt wurde, auch für alicyclische Geltung besitzt. Dies wurde noch dadurch be-

¹⁾ Die Umlagerung der beiden hochschmelzenden Oxime wurde gleichzeitig von Hrn. stud. A. Heyde ausgeführt (Diss. Rostock 1910).

²⁾ A. ch. 1905, 319 ff.

³⁾ A. Skita, B. 41, 2938 [1908].

stätigt, daß das Methyl-1-cyclohexen-1-on-3¹⁾ in seinen Reaktionsprodukten das Hexahydro-toluol und das Isophoron das 1.1:3-Trimethyl-hexahydro-benzol lieferte²⁾.

War das 1.3-Dimethylcyclohexan bis auf eine kleine Differenz in seinem spez. Gew. als identisch³⁾ mit dem Octonaphthen des Erdöls anzusehen, so stimmten die Eigenschaften, sowie die erhaltenen Zahlen des Hexahydrobenzols und -toluols in gleicher Weise auf das Hexa- und Heptanaphthen des Erdöls⁴⁾.

Es liegt hier also eine bei Phenolen, aliphatischen und alicyclischen Ketonen und Alkoholen gleichartig verlaufende Hydrierung vor, welche in ihren letzten Reduktionsprodukten eine Synthese von Naphthenen und analog gebauten Kohlenwasserstoffen darstellt.

Eine Umlagerung, etwa in einen Fünfring, wie z. B. bei der Reduktion des Benzols mit Jodwasserstoff zu Methyl-pentamethylen⁵⁾, konnte bei dieser Hydrierung in keinem Falle beobachtet werden⁶⁾. Infolge der Differenz der Siedepunkte der isomeren Penta-, Hexa- und Heptamethylene hätten derartige Umlagerungen der Beobachtung kaum entgehen können.

Bei der Reduktion des *d*-Pulegons nach Sabatier, bei welcher Haller und Martine⁷⁾ von einem Auftreten eines Kohlenwasserstoffes nichts erwähnt haben, zeigte es sich, daß unter den im experimentellen Teil angegebenen Versuchsbedingungen aus dem *d*-Pulegon eine keineswegs geringe Menge inaktives Menthan entstand. Das optische Drehungsvermögen war während der Reduktion vollständig verloren gegangen.

Ebenso verhielt sich Citral, das, nach Sabatier reduziert, in noch größerer Menge den zugehörigen Kohlenwasserstoff lieferte. Es wurde zu mehr als 60 % des angewandten Citrals ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten. Nachdem beträchtliche Mengen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Permanganat entfernt waren, verblieb ein inaktives Decan vom Sdp. 148—152°. Dieser Siedepunkt ist etwas niedriger als der, den Enklaar⁸⁾ bei der Sabatierschen Reduktion von Geraniol, Linalool und Ocimen erhalten hatte, doch stimmen die Decane in ihren physikalischen Konstanten gut überein. $n_{18} = 1.4138$, $d_4^{16} = 0.7348$.

Die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe ist auf eine quantitativ kleine, in ihrem Effekt aber sehr weitgehende Dehydrierung zu-

1) A. 281, 97; B. 42, 1631 [1909]. 2) Knoevenagel, A. 297, 202 [1897].

3) A. Skita, B. 41, 2938 [1908].

4) Markownikow, B. 28, 577 [1895]; C. 1904, I, 1345.

5) B. 32, 1214 [1899].

6) R. Willstätter, B. 41, 1483 [1908].

7) C. r. 1905, II, 134.

8) B. 41, 2083 [1908].

Dagegen erhielten wir durch die Chlorierung der cyclischen Alkohole mit Pentachlorid gesättigte Chloride, bei welchen eine Substitution des Chlors durch Wasserstoff schon mit Zink in ätherischer Salzsäure erfolgte. Unter Verwendung äquimolekularer Mengen Pentachlorid kann bei guter Kühlung die Bildung von Phosphorsäureestern sehr in den Hintergrund gedrängt werden. Die Reduktion der Chloride wurde nicht mit Alkohol und Natrium vorgenommen, da sich hierbei, wie Knoevenagel¹⁾ zuerst beobachtete und wir im experimentellen Teil beim Chlorid des Methyl-1-cyclohexanols-2 bestätigen können, Tetrahydrobenzole bilden.

Die Bildung der tetrahydrierten Kohlenwasserstoffe, welche aus den gesättigten Ketonen und Alkoholen über deren Chloride, sowie aus dem Alkohol durch Wasserabspaltung entstehen, kann durch zweifache Abspaltung von Salzsäure bzw. von Wasser erfolgen und daher ein Gemisch isomerer Tetrahydrobenzole ergeben.

Experimentelles.

1. Reduktion von Phenol und *m*-Kresol.

a) 40 g Phenol (Sdp. 180°) wurden während 10 Stunden bei hoher Wasserstoffgeschwindigkeit bei 190—200° über reduziertes Nickel geleitet. Bei der Fraktionierung des Destillates siedeten 3 g bei 80—100°. Die Hauptmenge ging von 150—160° über und ein kleiner Teil bis 175°. Der Rest war Phenol. Die Destillate waren bis auf das letzte in Natronlauge unlöslich. Die erste Fraktion wurde mit Permanganat behandelt, bis sich dieses nicht mehr entfärbte; sodann wurde sie mit Nitriergemisch (ein Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 und zwei Teile Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.8) unter Eiskühlung geschüttelt, solange eine anfangs sehr starke Gelbfärbung eintrat und die Nitriersäure sich beim Einlaufen in Wasser nicht mehr trübte. Der restliche Kohlenwasserstoff (ca. 1.5 g) wurde mit Alkali und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natrium destilliert.

Er erwies sich als Hexahydro-benzol. Sdp. 80°, $n_{17.4} = 1.4271$.

C_6H_{12} . Ber. C 85.71, H 14.28.

Gef. » 85.64, » 14.16.

50 g Phenol wurden dreimal hinter einander bei 200—210°, wie oben beschrieben, während je 10 Stunden über Nickel geleitet. Die reduzierte Flüssigkeit ergab bei der zweiten Fraktionierung 3 Destillate:

1. 7.5 g von 79—84°; 2. 32.0 g von 150—170°; 3. 17.5 g unverändertes Phenol.

Fraktion 1 (über Natrium destilliert) wurde unter sehr starker Kühlung mit kleinen Portionen Nitriersäure behandelt, die sich sehr stark dunkel

¹⁾ loc. cit.

färbte. Diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis sich die physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffs nach dem Waschen, Trocknen und Destillieren nicht mehr änderten.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff siedete von 80—81° (unkorr.) und erwies sich als Tetrahydro-benzol $n_{17.9} = 1.4468$, $d_4^{18} = 0.81115$. Permanganat und Bromlösung wurden rasch entfärbt, mit Alkohol und Schwefelsäure trat eine sich nach einigen Tagen verstärkende Gelbfärbung ein.

C_6H_{10} . Ber. C 87.72, H 12.28.
Gef. » 87.47, » 12.12.

Fraktion 2 wurde mit Bisulfit auf der Schüttelmaschine eine Stunde geschüttelt und die Doppelverbindung nach dem Absaugen durch Kochen mit konzentrierter Pottaschelösung gespalten. Sie ergab 27 g Cyclohexanon vom Sdp. 154—156°. Cyclohexanol war nur wenig vorhanden.

b) 40 g *m*-Kresol, Sdp. 201°, wurden 12 Stunden wie oben beschrieben reduziert. Die erste Fraktion des Reduktionsproduktes bestand aus 2.4 g einer Flüssigkeit, die bei 90—110° siedete, in Alkali unlöslich war und beim Schütteln mit stark gekühlter Nitriersäure ihr Volumen stark verminderte. Der Rest siedete bei 101—102° und zeigte den Brechungsindex $n_{17.6} = 1.4242$. Es lag Hexahydro-toluol vor.

C_7H_{14} . Ber. C 85.61, H 14.38.
Gef. » 85.54, » 14.23.

Fraktion 2 erwies sich hauptsächlich als Methyl-1-cyclohexanon-3, neben welchem nur wenig Alkohol entstanden war. Der Rest war unverändertes *m*-Kresol.

2. Reduktion von Cyclohexanon und Methyl-1-cyclohexanol-2.

a) Die Reduktion von 42 g Cyclohexanon (Raschig, Sdp. 155.5°) wurde während 8 Stunden bei 220—230° ausgeführt. Unter 100° siedeten nur 2.4 g, welche nach Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Permanganat und der aromatischen mit kalter Nitriersäure von 80—81° siedeten. Diese Flüssigkeit war Cyclohexanon. $d_4^{17} = 0.7834$, $n_{17.5} = 1.4271$. Die Hauptmenge war unverändertes Cyclohexanon vom Sdp. 148—157°. Hexanol war nur wenig vorhanden.

Die bei 179—181° siedende Fraktion war alkalilöslich und zeigte alle Reaktionen des Phenols, insbesondere die charakteristischen mit Brom, Eisenchlorid, Ammoniak und Chlorkalk.

C_6H_8O . Ber. C 77.66, H 6.38.
Gef. » 77.41, » 6.46.

Die Menge des Phenols betrug bei diesem Versuch 10.7 g. Dieselbe Menge Cyclohexanon ergab, bei 240—250° auf die nämliche Weise behandelt, 27 g Phenol.

50 g Methyl-1-cyclohexanol-2 (Raschig, Sdp. = 172.5°) ergaben, genau auf dieselbe Weise behandelt, nach dem Entfernen der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe 1 g Hexahydro-toluol vom Sdp. 101—102° und $n_{17.5} = 1.4235$.

C_7H_{14} . Ber. C 85.61, H 14.38.
Gef. » 85.52, » 14.24.

Die Hauptfraktion erwies sich wie vorher durch Bisulfitverbindung und Siedepunkt als Keton, neben welchen nur wenig höher siedender Alkohol vorhanden war. Der Rest, etwa 2.5 g, siedete von 180—187° und erwies sich als alkalilöslich. Es lag *o*-Kresol vor-

3. Reduktion von Methyl-1-cyclohexen-1-on-3¹⁾, Isophoron²⁾ und *d*-Pulegon³⁾).

Je 40 g dieser Substanzen wurden bei einer Wasserstoffgeschwindigkeit von 100—120 ccm pro Minute und bei einer Temperatur von 240° nach Sabatier reduziert. Im ersten Fall betrug die Menge des nach Abscheidung von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen entstandenen Hexahydro-toluols vom Sdp. 101—103° 3.5 g. Die zweite Fraktion 170—175° bestand aus dem gesättigten Keton Methyl-1-cyclohexanon-3, das von wenig Methyl-1-cyclohexanol-3 abgetrennt und durch seine Bisulfitverbindung nachgewiesen wurde.

Das Isophoron lieferte unter denselben Bedingungen 4 g eines Kohlenwasserstoffs, der bei 140—143° siedete und dessen Analyse auf C_9H_{18} stimmte.

C_9H_{18} . Ber. C 85.79, H 14.21.
Gef. » 86.40, » 14.06.

d-Pulegon ($\alpha_D = +22.89$) lieferte eine Fraktion von 165—171°, welche nach Behandlung mit Permanganat und Nitriersäure, die sich stark färbte (*p*-Cymol), einen Kohlenwasserstoff in Menge von 4.9 g ergab, der von 169.5—170° siedete.

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.62, H 14.38.
Gef. » 85.57, » 14.27.

¹⁾ A. 281, 97.

²⁾ A. 297, 185.

³⁾ A. 263, 3, vergl. auch Lehrbuch der organ. Chemie von V. Meyer und P. Jacobson: 2. Bd., 918 [1902].

Die Prüfung im Polarisationsapparat ergab, daß *i*-Menthan vorlag. Die Hauptfraktion bestand, wie Haller und Martine gezeigt haben, aus einem Gemisch von viel Menthon und wenig Menthol.

4. Reduktion der Chloride von Cyclohexanon, Dihydroisophoron und Isophoron.

a) Aus 25 g frisch destilliertem Cyclohexanon (Sdp. 151°) wurde das Chlorid mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (25 g), das in kleinen Portionen zu der absolut-ätherischen Lösung des Ketons hinzugegeben wurde, dargestellt. Die Reaktion wurde unter Luftausschluß im Kohlensäurestrom ausgeführt, wobei, anfangs gekühlt und zum Schluß der Reaktion etwas erwärmt wurde. Das Chlorid siedet von 54–56° bei 20 mm und hatte die Dichte $d_{18}^{18} = 1.0385$.

C_6H_9Cl . Ber. Cl 30.44. Gef. Cl 30.31.

Die hellgelbe Flüssigkeit, Chlor-1-cyclohexen-1, war in einer Ausbeute von 70 % der Theorie erhalten worden. Das Chlorid entfärbt Permanganat und nimmt Brom auf. Letzteres spaltet sich unter Bromwasserstoffentwicklung wieder ab. Mit der vierfachen der theoretischen Menge Natrium in Methylalkohol behandelt, wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der nach längerem Stehen über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert, den Sdp₇₅₃ = 82–83° zeigte. $n_{18} = 1.4469$.

C_6H_{10} . Ber. C 87.72, H 12.28.
Gef. » 87.60, » 12.26.

Es lag also Tetrahydro-benzol vor.

b) Dihydroisophoron wurde in analoger Weise behandelt. 10 g Dihydroisophoron, durch Palladiumreduktion aus Isophoron in einer Ausbeute von 90 % der Theorie erhalten¹⁾, wurden mit der molekularen Menge Pentachlorid in ätherischer Lösung behandelt. Es wurden 13 g eines bei 21 mm und 70–71° siedenden Chlorids erhalten.

$C_9H_{15}Cl$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.28.

Dieses Trimethyl-1.1.3-chlor-5-cyclohexen-5 wurde mit der vierfachen der theoretischen Menge Natrium in Äthylalkohol reduziert. Es wurde das 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-5 vom Sdp. 136–137°, auch β -Cyclogeraniolen genannt, erhalten, das zuerst Knoevenagel²⁾ durch Wasserabspaltung mit Phosphorperoxyd aus Dihydroisophoron erhalten hatte. Zu demselben Kohlenwasserstoff gelangt man

¹⁾ B. 42, 1630 [1909].

²⁾ A. 297, 199.

auch, wenn man das Chlorid des Isophorons von Klages und Knoevenagel¹⁾, das wir ebenfalls in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Pentachlorid darstellten, mit der vierfach-theoretischen Menge Natrium und Äthylalkohol behandelt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff entfärbt Brom und Permanganatlösung und liefert mit Amylnitrit, Eisessig und konzentrierter Salpetersäure ein krystallinisches Nitrosat²⁾. $d_{18}^{18} = 0.7998$, $n_{17.9} = 1.4457$.

C_9H_{16} . Ber. C 87.01, H 12.99.
Gef. » 86.91, » 12.65

5. Reduktion der Chloride von Methyl-1-cyclohexanol-2 und Dihydro-isophorol.

a) Durch Behandlung von Methyl-1-cyclohexanol-2 in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Pentachlorid wurde das von J. Gutt³⁾ erhaltene Chlorid dargestellt. Es zeigte den Sdp. 156—158° und $d_{18}^{18} = 0.9676$. Zur Reduktion wurde reines, mit verdünnter Schwefelsäure angeätztes Zink nach dem Waschen mit Alkohol und Äther mit trockenem Äther überschichtet. Hierzu tropfte im Verlauf von mehreren Stunden die Lösung des Chlorids in ätherischer Salzsäure. Nach längerer Einwirkung wird die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt, vom Chlorzink abfiltriert, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und zur Entfernung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff mit kalter Permanganatlösung geschüttelt. Der über Pottasche getrocknete und über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff siedete von 101—102° und zeigte $d_{20}^{20} = 0.7658$ und $n_{18.4} = 1.4167$.

C_7H_{14} . Ber. C 85.62, H 14.38.
Gef. » 85.54, » 14.00.

Bei der Reduktion des Chlorids mit Natrium und Äthylalkohol entstand größtenteils der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_7H_{12} .

b) Aus *trans*-Dihydro-isophorol wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Pentachlorid das Chlorid dargestellt. Da dieses Chlorid noch nicht beschrieben ist, sollen einige Konstanten desselben angegeben werden. Es zeigte den Sdp_{756.} = 184°, Sdp_{18.} = 76—78° und $d_{18}^{18} = 0.9281$.

Das Chlorid wurde mit Zink in ätherischer Salzsäure reduziert, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Permanganat entfernt, die

¹⁾ B. 27, 3023 [1894].

²⁾ A. 278, 109.

³⁾ B. 40, 2064 [1907]; vergl. auch Zelinsky, B. 41, 2680 [1908].

ätherische Lösung getrocknet und der Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert. Sdp. = 137—138°, $n_{17} = 1.4327$.

C₉H₁₈. Ber. C 85.62, H 14.38.
Gef. » 85.53, » 14.25.

Hr. A. Ardan hat uns durch die Ausführung mehrerer Versuche unterstützt, wofür wir ihm herzlichen Dank sagen.

87. A. Ladenburg: Über die Anwendung der Phasenlehre auf stereomere Verbindungen, und über die Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 27. Februar 1911.)

Die Frage, in welcher Form die Phasenlehre in der Stereochemie anzuwenden sei, beschäftigt mich schon lange, nachdem es mir klar geworden war, daß sie in der gebräuchlichen Form nicht verwendet werden könne. Oder richtiger und bestimmter gefaßt, die Frage, was man bei stereomeren Körpern als Komponenten oder selbständige Bestandteile aufzufassen habe, war noch nicht gelöst, wenn auch van 't Hoff sie in einem Vortrag über die Phasenlehre 1902 angeschnitten hat.

Daß man aber nicht wie Roozeboom verfahren kann, für den die Phasenlehre ein höchster Richter ist, der sie oder ihre Folgerungen selbst dann gelten läßt, wenn sie zu inneren Widersprüchen führen, ist selbstverständlich.

Um etwas deutlicher zu werden, will ich daran erinnern, daß ich im Jahre 1899 ¹⁾ folgenden Satz aufgestellt habe:

Handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob der vorliegende Körper eine Racemverbindung (r) oder ein inaktives Gemenge (d) zweier enantiomorpher Komponenten ist, so stelle man sich eine gesättigte Lösung desselben in einem geeigneten Lösemittel her. Diese wird zweifellos inaktiv sein. Man setzt dann eine kleine Menge eines der aktiven Komponenten hinzu und schüttelt wieder. Bleibt die Lösung inaktiv, so hatte man es mit einem Gemenge zu tun; wird sie optisch-aktiv, so lag ein Racemkörper vor.

Roozeboom ²⁾ wollte den Geltungsbezirk des Satzes auf feste Körper beschränkt wissen, während ich gerade auf die Wichtigkeit desselben bei Flüssigkeiten Wert legte, da damals die Frage, ob es überhaupt flüssige Racemkörper gäbe, zur Diskussion stand. Bei Flüssigkeiten

¹⁾ B. 32, 1822 [1899]. ²⁾ B. 32, 2173 [1899].