

Somit findet, trotz der verhältnismäßig hohen Temperatur (250—260°) und der Gegenwart von Nickel, bei den Pentamethylkohlenwasserstoffen keine Dehydrogenisation statt, und es erscheint dies als ein charakteristisches Kennzeichen, das die fünfgliedrigen Ringe von den sechsgliedrigen scharf abgrenzt. Ich werde die Ehre haben, noch zu zeigen, inwieweit dieser Unterschied einen sicheren Anhaltspunkt darstellt und wie man ihn zur Entscheidung der Frage über die chemische Natur des Kohlenstoffringes in einem gegebenen Kohlenwasserstoff benutzen kann.

Anlässlich der Abhandlung von Skita und Ritter muß ich bemerken, daß Hr. W. Smirnoff¹⁾ vor zwei Jahren in meinem Laboratorium den *p*-Tolyl-isopropylalkohol in Gegenwart von Nickel bei 150° reduziert hat und in guten Ausbeuten Menthan erhalten hat; er hat also gezeigt, daß ein direkter Übergang von einem Alkohol zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff bei derartig niedriger Temperatur unter den angegebenen Bedingungen möglich ist. Diese Arbeit ist zufälligerweise den oben genannten Verfassern unbekannt geblieben.

365. N. Zelinsky:

Über die katalytische Isomerisation des α -Pinsens.

[Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Die Umwandlung des α -Pinsens in einen isomeren Kohlenwasserstoff geht unter dem Einfluß des Palladiumschwarz bei Zimmertemperatur vor sich.

Das verarbeitete Pinen war durch andauerndes Fraktionieren von französischem Terpentinöl erhalten und zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp. 155—155.5° (760 mm); $d_4^{20} = 0.8587$; $n_{20} = 1.4652$; $[\alpha]_D = -43.81^\circ$.

Das Palladiumschwarz wurde durch Einwirkung von Ameisensäure und Kalihydrat auf Palladiumchlorür erhalten. Es fällt als kompaktes Pulver aus, nicht so locker wie dasjenige, welches man vom Palladiumammoniumchlorür ausgehend erhält²⁾.

Das Palladiumschwarz wurde mit absolutem Äther überschichtet und mit Wasserstoff gesättigt. Hierbei färbt es sich schwarz und geht in die Schwammform über.

¹⁾ Ж. 41, 1374 [1909].

²⁾ Siehe meine Abhandlung auf S. 2305—2311 dieses Heftes.

Nach Zugabe des Pinens wurde im Laufe einiger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff zugeführt. Beim Fraktionieren ging jetzt fast alles bei 158.5—159.5° über.

0.1399 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.1534 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 0.4848 g CO₂, 0.1619 g H₂O.

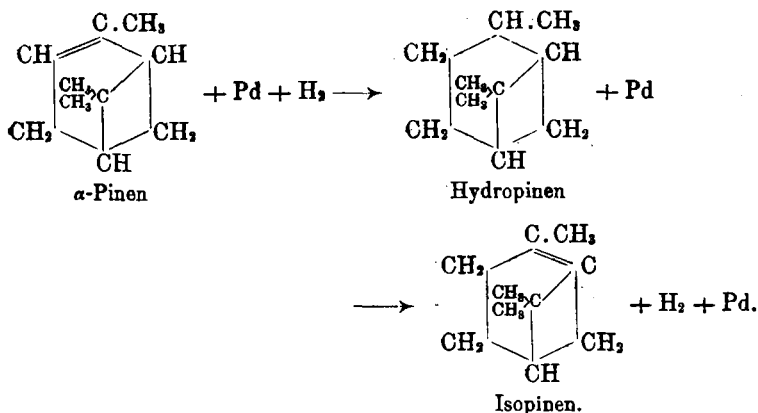
C₁₀H₁₆. Ber. C 88.16, H 11.84.
Gef. » 87.94, 87.91, » 12.27, 12.04.

Der Siedepunkt zeigt sich stark verändert, während die übrigen Konstanten nur unbedeutend abweichen:

$d_4^{20} = 0.8573$, $n_{20} = 1.4641$, woraus sich die Molekularrefraktion zu 48.78 statt 43.53 für C₁₀H₁₆ berechnet; $[\alpha]_D = -38.09^\circ$.

Zum Unterschied vom gewöhnlichen und dem β -Pinen möge der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff einstweilen Isopinen genannt werden.

Er zeigt nicht die Fähigkeit, trocknes Chlorwasserstoffgas zu binden, und ebenso gelang es mir nicht, das entsprechende krystallinische Nitroschlorid zu erhalten. Die Isomerisation des α -Pinens zum Isopinen stelle ich mir folgendermaßen vor:



Der Mechanismus der Umwandlung ist demnach so zu verstehen, daß anfänglich das Pinen Wasserstoff bindet, worauf die Dehydrogenisation des entstandenen Hydropinens folgt.

Dasselbe α -Pinen zeigt ein ganz anderes Verhalten gegenüber Palladiumschwarz, welches durch Reduktion von Palladiumammoniumchlorür mit Ameisensäure und Alkali erhalten wird, wenn man es im Laufe von 4 Wochen unter ganz schwachem Druck der Einwirkung von Wasserstoff bei folgender einfacher Versuchsanordnung aussetzt. Das Ableitungsrohr des mit einem Kippchen Wasserstoffapparat

verbundenen Reaktionsgefäßes, in dem sich die Mischung des Pinens und des Katalysators befindet, wird mittels Korkstopfen verschlossen, so daß der Wasserstoff nur nach Maßnahme seines Verbrauches von seiten des Palladiums und Pinens hinzutritt. Wie auch im vorigen Falle, war das Palladiumschwarz vorher mit Wasserstoff abgesättigt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp. 167.5—168° (748 mm); $d_4^{20} = 0.8567$; $n_{20} = 1.4605$; M.-R. = 44.15, während sich theoretisch für $C_{10}H_{18}$ — 43.93 berechnet; $[\alpha]_D = -19.84^\circ$.

Das von mir im gegebenen Falle erhaltene Hydropinen erwies sich als identisch mit dem Hydropinen (Pinan), welches ich im Verein mit G. Chondoschewsky bei Wiederholung eines diesbezüglichen Versuches Sabatiers¹⁾ erhielt. Letzterer gibt für das Hydropinen den Sdp. 166° (korr.). Denselben Siedepunkt gibt auch Vavon²⁾ für das durch Hydrogenisation in Gegenwart von Platinschwarz erhaltene Hydropinen.

Bei der Hydrogenisation nach Sabatiers Methode des linksdrehenden Pinens mit oben angeführten Eigenschaften erhielten wir in der Hauptsache ein Hydropinen mit dem Sdp. 168—168.5° (korr.), welches durch andauernde Fraktionierung von einem dasselbe begleitenden Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung, aber mit niedrigerem Sdp. 163.5—165° (750 mm) abgetrennt wurde. Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe gab folgende Resultate:

0.1547 g Subst. (Sdp. 168—168.5°): 0.4934 g CO_2 , 0.1834 g H_2O . — 0.2070 g Subst. (Sdp. 163.5—165°): 0.6587 g CO_2 , 0.2454 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.87, H 13.13.
Gef. » 86.98, 86.79, » 13.27, 13.27.

Eigenschaften der höher siedenden Fraktion:

$d_4^{20} = 0.8542$; $n_{20} = 1.4601$ und $[\alpha]_D = -13.3^\circ$.

Die tiefer siedende Fraktion zeigt andere Konstanten:

$d_4^{20} = -0.8512$; $n_{20} = 1.4580$; $[\alpha]_D = -9.58^\circ$.

¹⁾ A. ch. [8] 4, 139 [1905].

²⁾ C. r. 149, 997 [1909]; 150, 1127 [1910]. — Vgl. ferner Darmois, A. ch. [8] 22, 536 [1911].