

mit Zinkstaub bei 300° erwärmt. Die Steigerung des Druckes während des Versuches zeugt von einer Zersetzung des Isopropylalkohols, und die Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab, daß in ihm Aceton enthalten war. Es ist also bei Gegenwart von Zinkstaub ebenso wie in Anwesenheit von Kupferoxyd die Reaktion:



umkehrbar.

460. Wl. Ipatiew und G. Balatschinsky:
Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.
XXIV. Hydrogenisation der Terpene.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

Zur Aufklärung der Frage über die Reihenfolge der Hydrogenisation solcher Terpenketone, welche doppelte Bindungen besitzen, und der Temperatur, bei welcher eine Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung und an die Carbonyl-Gruppe eintritt, wurden Hydrogenisations-Versuche in Gegenwart von Nickeloxyd mit Carvon, Pulegon und Menthon unternommen.

Hydrogenisation des Carvons. Zu den Versuchen wurde Carvon von Kahlbaum, welches nach der Destillation die Eigenschaften besaß:

Sdp. 228–230°. $d_{20} = 0.9596$. $n_D = 1.4922$. $[\alpha]_D = -35.05^\circ$, verwendet.

In den Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke wurden 40 bzw. 35 g Keton, 3.5 g Nickeloxyd gebracht und Wasserstoff eingepreßt; der Apparat wurde im elektrischen Ofen erhitzt. Die Versuche sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Menge	P Anfang	P Ende	T°	t Stunden
1	40	120	—	280	20
2	35	130	62	240	17
3	35	130	50	280	21
4	35	130	70	220	25
5	35	120	47	220	47
6	35	120	85	280	43

Das Produkt aus den Versuchen 1 und 3 destillierte beinahe ganz zwischen 218–222° und stellte ein dickes, farbloses Öl von

Pfefferminz-Geruch dar. Es entfärbte Kaliumpermanganat-Lösung nicht und gab mit schwefligsaurem Alkali keine krystallinische Verbindung; mit Natrium reagierte es unter Entwicklung von Wasserstoff.

0.3784 g Sbst.: 1.0609 g CO₂, 0.4528 g H₂O. — 0.2651 g Sbst.: 0.7448 g CO₂, 0.3026 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.84, H 12.82.

Gef. » 76.46, 76.63, » 13.27, 12.68.

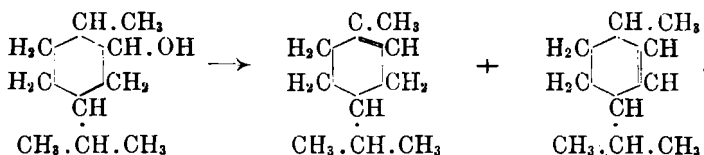
$d_{20} = 0.9002$. $[\alpha]_D = -0.50^\circ$. $n_D = 1.45739$. Mol.-Ref. = 47.24.

Auf Grund der Analyse und Eigenschaften stellt das erhaltene Produkt Carvomenthol dar.

In seiner Charakteristik wurde sein Übergang in den ungesättigten Kohlenwasserstoff nach der W. Ipatiewschen Methode durch Abspaltung von Wasser mittels des Katalysators Tonerde im Apparate für hohe Drucke durchgeführt. Die Temperatur für diese Dehydratation ist eine recht hohe, 365°; die Dauer 4 1/2 Stunden. Der ausgeschiedene und destillierte Kohlenwasserstoff (Sdp. 160—165°) besaß folgende Eigenschaften:

$d_{20} = 0.8190$. $n_D = 1.45229$. Mol.-Ref. = 45.48.

Im erhaltenen Produkt müssen, abgesehen von der Möglichkeit einer Verschiebung der Doppelbindungen, infolge der möglichen Abspaltung von Wasser in zweierlei Richtungen, zwei Menthene enthalten sein:



Das Produkt des Versuchs 2 destillierte bei 218—222°, entfärbte Kaliumpermanganat nicht und erstarrte beim Schütteln mit schwefligsaurem Alkali zu einer kompakten Krystallmasse.

0.2906 g Sbst.: 0.8262 g CO₂, 0.3141 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.68.

Gef. » 77.54, » 12.01.

$d_{20} = 0.9068$. $[\alpha]_D = -16.93^\circ$. $n_D = 1.45489$. Mol.-Ref. 46.04.

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften führt die Hydrogenisation bei 240° nur zur Aufhebung der Doppelbindung, wobei die Ketongruppe unberührt bleibt.

Das Produkt des Versuchs 4 zeigt, daß bei 220° während 20 Stunden die Hydrogenisation nicht zu Ende geht, weil ein Produkt erhalten wird, welches noch Doppelbindungen enthält, was durch Entfärbung von Kaliumpermanganat bewiesen wurde. Wenn man aber die Hydrogenisation während 40 Stunden durchführt, so erreicht man,

wie der Versuch 5 zeigt, bei 220° eine vollständige Hydrogenisation der Doppelbindung, wobei Carvomenthon erhalten wird, welches keine Reaktionen auf Doppelbindungen gibt und Eigenschaften besitzt, die denen des Carvomenthons aus Versuch 2 nahe kommen.

0.2467 g Sbst.: 0.7621 g CO₂, 0.2687 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.68.

Gef. » 77.66, » 12.01.

$d_{20} = 0.9070$. $[\alpha]_D = -24.42^\circ$. $n_D = 1.45429$. Mol.-Ref. 46.02.

Hier muß nur darauf geachtet werden, daß das Drehungsvermögen des Carvomenthons, welches bei 220° erhalten wurde, viel größer ist als das des bei 240° gewonnenen Produkts.

Wenn man das in den Versuchen 5 und 2 erhaltene Carvomenthon von neuem einer Hydrogenisation bei 280° unterzieht, wie im Versuche 6 gezeigt ist, so erhält man schließlich ein Carvomenthol mit denselben Eigenschaften, wie bei der direkten Hydrogenisation des Carvons bei 280°.

Hydrogenisation des Pulegons. Pulegon von Kahlbaum wurde destilliert, wobei die Fraktion 222—226° genommen wurde; sie hatte die Konstanten:

$d_{20} = 0.9328$. $[\alpha]_D = +29.81^\circ$. $n_D = 1.47703$. Mol.-Ref. = 46.04.

Mit Pulegon wurden folgende Hydrogenisationsversuche unternommen:

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Menge Substanz	P	P	T°	t Stunden
		Anfang	Ende		
1	35	120	62	280	20
2	30	110	74	220	31
3	30	100	70	220	33
4	35	100	66	240	24

Das Produkt des Versuchs 1 (Tabelle 2) zeigte zwei Schichten, von denen die untere aus Wasser bestand. Die obere wurde mit Äther ausgezogen, getrocknet, der Äther abdestilliert und in zwei Fraktionen zerlegt: 1. 167—171° und 2. 200—212°. Die erste Fraktion entfärbte Chamäleonlösung nicht und erwies sich nach der Analyse als Menthan.

0.2202 g Sbst.: 0.6886 g CO₂, 0.2824 g CO₂.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.29, » 14.25.

Da das Menthan in großer Menge erhalten wurde, so war es klar, daß die Temperatur für die Hydrogenisation zu hoch war, und darum wurden die weiteren Versuche bei 220° und 240° ausgeführt.

Das Produkt der Versuche 2 und 3 destillierte beinahe ganz zwischen 205—210° und stellte ein bewegliches, farbloses Öl von angenehmem Pfefferminz-Geruche dar.

Kaliumpermanganat wird dadurch nicht entfärbt und schwelligsaures Alkali gibt keine krystallinische Verbindung.

0.2347 g Sbst.: 0.6676 g CO₂, 0.2497 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.68.

Gef. » 77.59, » 11.82.

$d_{20} = 0.8972$. $[\alpha]_D = +21.39^\circ$. $n_D = 1.44607$. Mol.-Ref. 45.78.

Aus der Analyse und den Eigenschaften folgt, daß bei der Hydrogenisation des Pulegons Menthon in guter Ausbeute erhalten wird.

Wenn man statt 220° eine höhere Temperatur, nämlich 240° (Versuch 4) nimmt, so geht die Hydrogenisation viel schneller von statten, und es entsteht ebenfalls Menthon,

$d_{20} = 0.8969$. $[\alpha]_D = +13.88^\circ$. $n_D = 1.44587$. Mol.-Ref. 45.78,

welches sich von dem bei 220° erhaltenen Menthon durch einen kleineren Drehungswinkel unterscheidet; im übrigen sind die Eigenschaften gleich.

Die Hydrogenisations-Versuche mit Pulegon zeigen, daß bei 220—240° der Wasserstoff an der Doppelbindung addiert wird und Menthon sich bildet; durch Erhöhung der Hydrogenisations-Temperatur kann man nicht gleichzeitig eine Hydrogenisation der Doppelbindung und eine Verwandlung der Carbonylgruppe in eine alkoholische erreichen, da unter diesen Bedingungen eine Reduktion zum Menthan stattfindet.

Um vom Pulegon zum Menthol zu kommen, beschlossen wir, eine wiederholte Hydrogenisation anzuwenden: erst Menthon zu erhalten und es dann zu Menthol zu hydrogenisieren. Die Versuche bestätigten die Annahmen.

Zur Hydrogenisation diente Menthon, das entweder aus Pulegon erhalten oder von Kahlbaum bezogen war. Letzteres hatte:

Sdp. 207—212°. $d_{20} = 0.8978$. $[\alpha]_D = +11.82^\circ$. $n_D = 1.44406$.

Mol.-Ref. 45.21.

Dieses Menthon wurde einer Hydrogenisation bei 250° während 45 Stunden unterworfen; das Reaktionsprodukt siedete bei 209—214° und enthielt keine merklichen Mengen Wasser. Zur vollständigen Hydrogenisation wurde es nochmals einer Reduktion bei 210° unterworfen, aber hierbei wurden nur unbedeutende Mengen Wasserstoff addiert, und im erhaltenen Produkte war wenig Wasser zu bemerken. Nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche siedete das Produkt bei 212—213.5° und stellte ein dickes, farbloses Öl von starkem Menthol-Geruche dar.

0.1856 g Sbst.: 0.5288 g CO₂, 0.2166 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 76.84, H 12.82.

Gef. » — » 12.96.

$d_{20} = 0.8948$. $[\alpha]_D = -9.35^\circ$. $n_D = 1.45509$. Mol.-Ref. = 47.32.

Das erhaltene Produkt ist zweifellos Menthol, welches eine umgekehrte Drehung im Vergleiche zum Ausgangs-Menthon hat. Bei -10° erstarrt das erhaltene Menthol völlig, und bei -8° schmilzt es. Nach seinen Eigenschaften kommt es ziemlich dem Menthol von J. Kondakow und Bachiew¹⁾ nahe:

$d_{20} = 0.9052$. $[\alpha]_D = +0^\circ$. Sdp. 215° . Schmp. -10° . $n_D = 1.46445$.

Mol.-Ref. 47.59;

das letztere Menthol war durch Reduktion mit Natrium aus Diosphenol erhalten.

Hydrogenisation des Thymols. Zum Vergleiche des Menthols aus Pulegon und Menthon mit dem durch Hydrogenisation erhaltenen Menthol aus Thymol wurde letzteres der Einwirkung des Wasserstoffes unter hohem Drucke in Gegenwart von Nickeloxyd unterworfen. Die Reduktionstemperatur betrug 260° , die Dauer 16—18 Stunden. Gegen 90 % des Produkts siedeten bei $210-220^\circ$; es wurde, da es Kaliumpermanganat entfärbte, einer zweiten Hydrogenisation bei $250-260^\circ$ unterworfen. Dabei hatten sich keine Kondensationsprodukte gebildet, und das ganze Produkt siedete bei $212-216^\circ$, wobei zur Untersuchung die Fraktion $211.5-213^\circ$ genommen wurde. Es entfärbte Kaliumpermanganat nicht und besaß folgende Eigenschaften:

$d_{20} = 0.8970$. $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$. $n_D = 1.45659$. Mol.-Ref. 47.38.

Schmp. 9° . Erstarrungspunkt = -10° .

Nach seinen Eigenschaften ähnelt dieses Menthol dem durch uns aus Menthon erhaltenen und dem *i*-Menthol von Kondakow und Bachiew; es unterscheidet sich von einem anderen bekannten *i*-Menthol von Beckmann²⁾, welches den Schmp. $49-51^\circ$ besitzt und durch Erwärmen des Phenylmethyl-urethans mit Natriummethylat bei 150° erhalten worden ist.

Ogleich das Menthol nach seiner Struktur dem Carvomenthol ähnlich ist, so unterliegt es viel leichter als letzteres in Gegenwart von Tonerde einer katalytischen Dehydratation, wie die Versuche des einen³⁾ von uns gezeigt haben; es gibt hierbei Menthen in theoreti-

¹⁾ J. pr. [2] 63, 61. ²⁾ J. pr. [2] 55, 30.

³⁾ Ipatiew, *ZK.* 38, 92 [1906].

scher Ausbeute. Somit führen diese Versuche der Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd zu folgenden Schlüssen:

1. Bei Hydrogenisation der Terpenketone vollzieht sich die Hydrierung der Doppelbindung, ganz gleich, ob sich diese im Ringe oder in der Seitenkette befindet, bei 220—240°.

2. Die Reduktion der Carbonyl-Gruppe geht bei 260—280° von statten, wobei für die Menthol-Reihe die Temperatur nicht über 260° zu steigern ist, da sich sonst Menthan bildet.

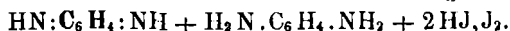
3. Der Drehungswinkel der Polarisationssebene wird um so mehr erhalten, je niedriger die Hydrogenisations-Temperatur war.

461. M. M. Richter: Über *N*-Chinhydrone.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Bei einem Versuch, das von Willstätter¹⁾ dargestellte *p*-Phenylen-diimin auf einem anderen Wege zu erhalten, wurde aus *p*-Phenylen-diamin und Jod in assoziierenden Lösungsmitteln eine schwarze Verbindung von der Formel $C_6H_8N_2J_2$ erhalten.

Es liegt hier zweifellos keine einfache Molekularverbindung vor, sondern mit Rücksicht auf die bekannten oxydierenden Eigenschaften des Jods, das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen Base. Die einfachste Erklärung, diese Verbindung als das jodwasserstoffsäure *p*-Phenylen-diimin anzusprechen, kann nicht zutreffend sein, da bekanntlich das von Willstätter erhaltene salzsäure *p*-Phenylendiimin farblos ist. Die Beobachtung aber, daß die Verbindung beim Erwärmen leicht Jod abspaltet, zeigt, daß hier ein Perjodid vorliegt und die Formel daher zu verdoppeln ist. Man kann die Bildung der Verbindung demnach so erklären, daß zuerst jodwasserstoffsäures *p*-Phenylen-diimin entsteht, an welches Salz sich dann ein Mol. *p*-Phenylen-diamin und noch ein Mol. Jod anlagern.



Der chinoide Teil der Formel ist durch Fettdruck hervorgehoben.

Die hierbei entstehende Base steht nun in einem gewissen Zusammenhang mit dem grünen Chinhydrone (aus Hydrochinon und *p*-Benzochinon), und wäre, wenn man diesem den Namen *O*-Chinhydrone gibt, am einfachsten mit *N*-Chinhydrone zu bezeichnen.

Überträgt man die von mir²⁾ gemachte Annahme, daß bei den *O*-Chinhydrone Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung (I) vorliegt, auch auf

¹⁾ Willstätter, B. 37, 1499, 4606 [1904].

²⁾ Richter, B. 43, 3603 [1910].