

dere Vorsichtsmaßregel aufarbeiten und reinigen läßt, besonders wenn zur weiteren Reinigung Petroläther verwendet wird. Der Äther scheint bei dieser Oxydation als Überträger eine besondere Rolle zu spielen. Während ein in Äther suspendiertes Carbinol im Englerschen Apparat im reinen Sauerstoff sehr rasch schon nach drei Tagen vollständig in α -Naphthyl-di- α -naphthofluorylalkohol umgewandelt ist, zeigt ein durch Umkrystallisieren aus Benzol und Fällen aus Benzollösung mit Petroläther vom Krystalläther befreites Produkt, in Benzol gelöst, im Englerschen Apparat nach acht Tagen kaum eine Sauerstoff-Abnahme. Die Substanz zeigte in Schwefelsäure noch die Farbe des Trinaphthylcarbinols.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß es aus nicht bekannten Gründen unmöglich ist, ein Triarylcarbinol zu erhalten, das nur aus Naphthalin und Biphenyl sich aufbaut. Das Di-biphenylketon, wie auch der Biphenyl-carbonsäureester reagieren weder mit Naphthylmagnesiumbromid, noch mit Naphthylmagnesiumjodid; das Dinaphthylketon andererseits bleibt beim Behandeln mit Biphenylmagnesiumbromid unverändert. Es soll auch noch das neue Biphenyl-naphthylketon daraufhin geprüft werden.

419. Wl. Ipatiew: Über Zusammenwirken der Katalysatoren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Michailowschen Artillerie-Akademie St. Petersburg.]
(Eingegangen am 30. September 1912.)

In meiner Arbeit¹⁾ »Über den Einfluß der Nebensubstanzen auf die Aktivität des Katalysators« zeigte ich, daß auf die Katalysatorntätigkeit die Anwesenheit von Nebensubstanzen einen Einfluß ausüben kann, wobei unter letzteren solche Stoffe zu verstehen sind, welche augenscheinlich in keine freiwillige Reaktion, weder mit dem Katalysator, noch mit den Ausgangsstoffen der zu untersuchenden Reaktion treten. So verlieren Kupferoxyd oder reduziertes Kupfer, welche als gute Katalysatoren zur Hydrierung der Doppelbindung im Apparate für hohen Druck mit Eisenrohr erscheinen, beträchtlich an ihren katalytischen Eigenschaften, wenn man statt eines Eisenrohres ein Rohr aus Phosphorbronze nimmt. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man die Vermutung aufstellen, daß der Katalysator seine Akti-

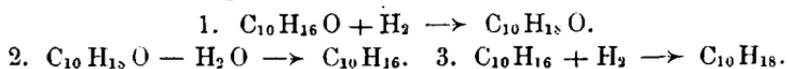
¹⁾ B. 43, 3387 [1910].

vität nur in Gegenwart von besonderen Stoffen zeigt, welche sich nicht gleichgültig zu ihm verhalten, sondern mit dem Katalysator oder mit den Ausgangssubstanzen in sogenannte gekoppelte Reaktionen treten. Diese Tatsache ist von Interesse für eine theoretische Untersuchung der katalytischen Prozesse, weil sie uns veranlaßt, in den katalytischen Reaktionen einen Chemismus zu suchen und sie mit der chemischen Induktion oder mit den sogenannten gekoppelten Reaktionen in Zusammenhang zu bringen.

Wie aus den nachstehenden Untersuchungen (von Wl. Ipatiew und N. Matow bzw. Wl. Ipatiew und O. Rutala) zu ersehen, ist zurzeit ein interessantes Resultat durch Zusammenwirken zweier, in ihren katalytischen Eigenschaften verschiedener Katalysatoren erhalten worden. Wie meine früheren Untersuchungen gezeigt haben, verwandelt sich gewöhnlicher Campher im Apparate für hohen Druck in Gegenwart von Nickeloxyd bei 320—350° in Borneol; um von Borneol zu Campher zu gelangen, muß man das Borneol mit Tonerde im Apparate für hohen Druck bei 350—360° erwärmen; hierbei sei erwähnt, daß die letztere Reaktion ziemlich schwer vorstatten geht und man schließlich flüssigen Campher und bedeutende Mengen hochsiedender Produkte erhält. Ebenso eine getrennte Wirkung der Katalysatoren wurde für Fenchon beobachtet, wobei aus demselben Fenchylalkohol und aus letzterem Fenchon erhalten wurde.

Ganz andere Resultate ergab die gleichzeitige Einführung von Campher und beider Katalysatoren, Nickeloxyd und Tonerde, in den Apparat für hohen Druck, in den dann Wasserstoff gepreßt wurde. Die Reaktion verlief recht schnell während 10—12 Stunden bei nur 200°, und zum Schlusse ergab sich als Hauptprodukt krystallinisches Isocamphan, Schmelzpunkt 64—66°.

Hieraus sehen wir, daß sich bei 200° (vielleicht auch niedriger) unter Zusammenwirkung zweier Katalysatoren, eines reduzierenden, des Nickeloxys, und eines anderen, hydrolytische Prozesse hervorrufenden, der Tonerde, eine sehr starke Reduktionskatalyse vollzieht, wobei aus einem Keton direkt ein Grenzkohlenwasserstoff entsteht. In dieser Reaktion kann man folgende Prozesse annehmen:



Wenn man annimmt, daß statt dieser drei Reaktionen sich auf einmal eine Reduktion des Ketons bis zum Grenzkohlenwasserstoff vollzieht, so haben wir auf Grund jetziger Anschauungen über induktive Prozesse keine Beweise dafür, daß die Tonerde als Induktor einer gekoppelten Reaktion anzunehmen ist. Nur der Gegenwart von Tonerde müssen wir ein so starkes Sinken der Temperatur der Reduktions-

katalyse zuschreiben, weil in Gegenwart von Nickeloxyd allein, selbst bei 400° aus Campher kein Isocamphan zu erhalten ist, wie dies speziell angestellte Untersuchungen bewiesen. Diese Reaktion in Gegenwart zweier Katalysatoren kann mit vollem Rechte eine hydrolytische Reduktion genannt werden.

Genau dieselbe Reaktion verläuft auch mit Borneol, wenn man darauf Wasserstoff bei 220° in Gegenwart der Katalysatoren Nickeloxyd und Aluminiumoxyd einwirken läßt, wobei krystallinisches Isocamphan erhalten wird. Wenn man zur Tonerde Kupferoxyd statt Nickeloxyd hinzufügt, so ist die Einwirkung dieser beiden Katalysatoren auf Alkohole in Gegenwart von Wasserstoff eine ganz andere. Trotz der Fähigkeit des Kupferoxyds, als Reduktionskatalysator zu wirken, erhalten wir in diesem Falle aus Borneol und Isoborneol keinen bicyclischen Grenzkohlenwasserstoff, sondern es bildet sich nur Camphen, wobei man je nach der Temperatur aus Borneol entweder nur flüssigen, oder ein Gemenge von flüssigem und festem Kohlenwasserstoff erhält.

Zur Erklärung derjenigen Fälle des Zusammenwirkens von Katalysatoren, die in ihrer chemischen Wirkung verschieden sind, finde ich es möglich anzunehmen, daß sich hier eine labile Komplexverbindung aus zwei Katalysatoren NiO , Al_2O_3 bildet. Diese Komplexverbindung zersetzt sich unter Ausscheidung der Komponenten in statu nascendi.

Unter solchen Umständen wird die Wirkung der wieder ausgeschiedenen Katalysatoren viel energischer, und die Reaktion muß bei viel niedrigerer Temperatur verlaufen; hierbei entsteht das Produkt der völligen Reduktion des Camphers, das Isocamphan.

Bei der Reduktionsreaktion des Camphers wird als primärer Katalysator Nickeloxyd dienen; denn damit der sekundäre Katalysator Tonerde die Bildung des Camphens bewirkt, ist erst die Bildung von Borneol nötig. Bei der Reduktionsreaktion des Borneols dient Tonerde als primärer Katalysator zur Bildung von Camphen, dessen Reduktion unter dem Einflusse des sekundären Katalysators Nickeloxyd vonstatten gehen wird. Wenn man statt Nickeloxyd und Tonerde Kupferoxyd und Tonerde nimmt, so können wir die Bildung einer komplexen Zwischenverbindung beider Katalysatoren: Al_2O_3 , CuO annehmen.

Trotzdem diese Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff ausgeführt wird, geht die Reduktion des unter dem Einflusse der Tonerde gebildeten Camphens nicht vonstatten, weil die Reaktionstemperatur 200° viel zu gering für die Hydrogenisation der Doppelbindung unter dem Einflusse des Katalysators Kupferoxyd oder reduziertes Kupfer

ist. Die Beschleunigung der Dehydratation des Borneols kann auch dem Einflusse des parallel verlaufenden Prozesses zugeschrieben werden: der Reduktion des Kupferoxyds zu metallischem Kupfer.

Wenn ich auf diese Weise die Wirkung anorganischer Katalysatoren auf organische Verbindungen erkläre, muß ich hier bemerken, daß solch eine Hypothese nicht abgesondert von den Auslegungen dasteht, welche zurzeit für die Erklärung, sowohl der Beschleunigung der Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisenoxydulsalze, wie auch für die Abspaltung des aktivierten Sauerstoffs von Peroxyden unter dem Einflusse einiger Salze angeführt werden. Die Beschleunigung der Oxydation bewirken die Salze nicht aus dem Grunde, daß sie Sauerstoff aus der Luft absorbieren, sondern weil sie, wie die Untersuchungen von Melikow und Pissarschewsky zeigen, mit Peroxyden labile Komplexe bilden, die leichter als Peroxyde aktivierten Sauerstoff abspalten.

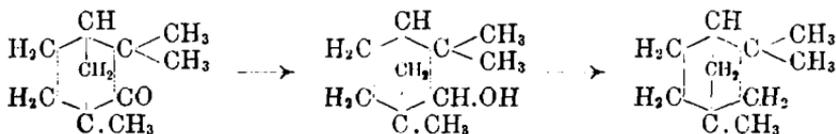
Dieselbe Hypothese ist auch von Bach zur Erklärung der hydrolytischen Reduktions- und Oxydationsprozesse, die in der lebenden Natur in den Erscheinungen des Metabolismus vor sich gehen, entwickelt worden.

Hydrogenisation der Terpene (Wl. Ipatiew und N. Matow).

Darstellung des Fenchans aus Fenchon.

Zur Darstellung des Fenchans aus Fenchon muß letzteres durch Hydrogenisation in den Alkohol Fenchanol übergeführt werden; aus diesem aber wird durch Abspaltung von Wasser nach der Methode Ipatiew's unter Teilnahme von Tonerde der ungesättigte Kohlenwasserstoff Fenchon gebildet; durch Hydrogenisation des letzteren muß Fenchan entstehen.

Wenn man für die Struktur des Fenchons Semmler's Formel annimmt, so lassen sich diese Verwandlungen durch folgende Formeln ausdrücken:



Der Übergang von Fenchon zum Alkohol geschieht durch katalytische Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd unter Druck; mit ausgezeichneter Ausbeute an Alkohol geht der Prozeß sehr gut vonstatten. Das von Kahlbaum bezogene Fenchon, Sdp. 187°, $\alpha = +58.92^\circ$, $d_{20} = 0.9463$, wurde im Ipatiew'schen Apparat für

hohen Druck während 20 Stunden bis auf 240° (Anfangsdruck des Wasserstoffs 110 Atm.) erwärmt. Nach der ersten Destillation wurden 95 % Fenchol vom Sdp. 194—196° erhalten. Physikalische Konstanten: Sdp. 196° (752 mm), $d_{20} = 0.9554$, $\alpha = 0^\circ$.

0.2228 g Sbst.: 0.6374 g CO₂, 0.2329 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. » 77.49, » 11.57.

Der Übergang von Fenchol zu Fenchen durch Abspaltung von Wasser unter Einwirkung von Tonerde vollzieht sich sehr schwer, wobei trotz der verschiedenen Temperaturen 210—355°, die für diese Reaktion ausgeprobt worden sind, die Ausbeute des ungesättigten Kohlenwasserstoffes sehr gering ist; bei niedrigeren Temperaturen erhält man viel unangegriffenen Alkohol, bei höheren Kondensationsprodukte und viel dickes Harz. Die mögliche Erklärung für eine so schwere Abspaltung des Wassers aus Fenchol besteht in der Isomerisation des letzteren, wenn man für Fenchol Semmlers Formel annimmt. Das in geringer Menge erhaltene Fenchen besitzt Sdp. 150—160° (745.5 mm), $d_{20} = 0.8397$ und $n_{20} = 1.44909$.

0.1680 g Sbst.: 0.5346 g CO₂, 0.1938 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.90, » 12.82.

Infolge der geringen Ausbeute an Fenchen wurde eine andere Bildungsmethode, nämlich über seine Bromverbindung, versucht; da aber auch hier Fenchen in geringer Ausbeute erhalten wurde, so wurde eine neue Methode erprobt: der Übergang von Fenchol direkt zu Fenchan durch Zusammenwirken der Katalysatoren Nickeloxyd und Aluminiumoxyd. Auf 40 g Fenchol werden 4 g gemischten Katalysators (2.5 g Nickeloxyd und 1.5 g Tonerde) und 110 Atm. Wasserstoff angewandt; die Reaktion verläuft bei 215° und ist nach 12—14 Stunden beendet, da der Druck aufhört zu sinken. Die Destillation des erhaltenen Produkts (93 g) gab Folgendes:

160—167° — 73 g, 167—180° — 16 g, über 180° — 4 g.

Die ersten zwei Fraktionen entfärben Kaliumpermanganat nicht; die erste Fraktion gibt keine Reaktion mit Nitrierungsgemisch, die zweite wird durch letzteres nur ganz leicht erwärmt. Dieses weist auf Gegenwart geringer Mengen nicht-angegriffenen Fenchols hin. Wenn man diese Fraktion einer wiederholten Einwirkung des gemischten Katalysators unterwirft, so erhält man, wie die Versuche zeigen, ein Produkt mit genau denselben Eigenschaften wie die der ersten Fraktion. Nach wiederholter Destillation der ersten Fraktion wurde ein Produkt erhalten, das bei 162—163° (737.8) siedete und den

Hauptbestandteil bildete. Seine physikalischen Konstanten: $d_{17} = 0.8766$, $d_{20} = 0.8733$, $n_{17} = 1.45409$, $[\alpha]_D = -19.83^\circ$.

0.1905 g Sbst.: 0.6091 g CO_2 , 0.1267 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 87.20, » 12.67.

Auf Grund dieser Daten müssen wir annehmen, daß als Hauptprodukt dieser Reaktion das Fenchan erscheint. Nach seinen Eigenschaften kommt es dem von N. Zelinsky durch Reduktion des Fenchens erhaltenen Fenchan viel näher, als dem von Kischner¹⁾ aus Fenchon durch Übergang über Fenchyliden-hydrazin erhaltenen Fenchan.

Kischners Fenchan: Sdp. 151.5 (763.5 mm), $d_{20} = 0.8323$, $n_{20} = 1.4463$, $[\alpha]_D = -16.53^\circ$.

Zelinskys Fenchan: Sdp. 162.5—163.5 (751 mm), $d_{20} = 0.8550$, $n_{20} = 1.4560$, $[\alpha]_D = -8.16^\circ$.

Herstellung von Isocamphan aus Camphen.

Bevor wir die Versuche der Herstellung des Isocamphans aus Campher und Borneol beschreiben, führen wir die Daten über die Herstellung des Isocamphans aus käuflichem Camphen durch Hydrogenisation unter hohem Drucke in Gegenwart von Nickeloxyd an.

Das Camphen von Kahlbaum hatte folgende Eigenschaften: Schmp. 48.5° , $\alpha = 0^\circ$, Sdp. $160\text{--}165^\circ$ (761 mm). Die Hydrogenisation des Camphens geht am besten bei 240° vonstatten und dauert 12—15 Stunden. Das Reaktionsprodukt ist ein fester Stoff von campherartigem Geruche, löst sich sehr leicht in Äthyläther, Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol, reagiert weder mit Kaliumpermanganat noch mit Nitrierungsgemisch.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff destilliert beinahe ganz bei $160\text{--}166^\circ$; nach Reinigung durch Destillation und Krystallisation aus absolutem Alkohol wurde ein Endprodukt mit folgenden Eigenschaften ausgeschieden: Sdp. $162.5\text{--}163.5^\circ$ (758 mm), Schmp. $53.5\text{--}57^\circ$, $\alpha = 0^\circ$, $d_{19} = 0.8457$.

0.1802 g Sbst.: 0.5773 g CO_2 , 0.2150 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 87.32, » 12.64.

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften stellt das erhaltene Produkt das Isocamphan dar, welches sich sehr wenig von dem durch Hydrogenisation reinen inaktiven Camphens nach Sabatiers und Senderens Methode von Lipp²⁾ erhaltenen Isocamphan unter-

¹⁾ *J.* 43, 592 [1911].

²⁾ *A.* 382, 265—305 [1911].

scheidet; bei der Hydrogenisation anderer Camphene und in Gegenwart von Platinschwarz hat Lipp außer festem Isocamphan auch flüssiges erhalten. Wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, haben wir flüssiges Isocamphan durch Hydrogenisation flüssigen Camphens erhalten; letzteres aber wurde durch Dehydratation mittels des gemischten Katalysators aus Borneol hergestellt.

Herstellung von Isocamphan aus Borneol.

Wenn man Borneol der Dehydratation mittels Tonerde unterwirft, so verläuft die Reaktion bei 350–360° recht langsam, wobei viel Oxydationsprodukte und in kleiner Ausbeute flüssiges Camphen erhalten wird. Folglich haben wir hier dasselbe, wie vorher beim Fenchol; um nun bequemer vom Borneol zum Isocamphan zu gelangen, wandten wir die Zusammenwirkung der Katalysatoren Nickeloxyd und Tonerde an.

Das Borneol hatte folgende Eigenschaften: Schmp. 208–210°, Sdp. 215°, $[\alpha]_D = +30.21^\circ$. 40 g Borneol wurden zusammen mit 2.5 g Nickeloxyd und 2 g Tonerde im Apparat für hohen Druck bei 215–220° während 10–12 Stunden erwärmt, wobei der Anfangsdruck des Wasserstoffs 110 Atm. betrug.

Das feste Reaktionsprodukt, 81 g, wurde der Destillation unterworfen, wobei 78 g bei 164–167° übergingen. Die Substanz reagierte weder mit Kaliumpermanganat noch mit Nitrierungsgemisch und besaß einen schwachen, campherartigen Geruch. Verharzungsprodukte waren überhaupt nicht erhalten worden.

Nach der Destillation und Krystallisation aus Alkohol wurde Isocamphan mit folgenden Eigenschaften erhalten: Schmp. 63–64.5°, Sdp. 164° (757 mm), $d_{70} = 0.84157$, $[\alpha]_D = -8.50^\circ$ (2.932 g Isocamphan in 33.4938 g Alkohol).

0.2873 g Sbst.: 0.9186 g CO₂, 0.3372 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 87.20, » 13.04.

Wenn man statt 220° die Temperatur 200° nimmt, so verläuft die Reaktion sehr langsam, und trotz der dauernden Erwärmung bleibt sehr viel unangegriffenes Borneol zurück.

Herstellung von Isocamphan aus Isoborneol.

Beim Erwärmen des Isoborneols mit Tonerde allein bei 350–360° wird krystallinisches Camphen erhalten, aber infolge der hohen Temperatur bildet sich eine bedeutende Menge Kondensationsprodukte. Beim Zusammenwirken der Katalysatoren Nickeloxyd und Tonerde bei 215° erhält man aus Isoborneol direkt Isocamphan.

Das Ausgangs-Isoborneol besaß folgende Eigenschaften:

Sdp. 211°; Schmp. 209°; $[\alpha]_D = -1.82^\circ$ (2.0838 g Isoborneol in 23.6938 g absol. Alkohol).

40 g Isoborneol wurden mit 2.5 g Nickeloxyd und 1.5 g Tonerde im Apparate bei 215° während 10—12 Stdn. erwärmt, wobei der Anfangsdruck des Wasserstoffes 100 Atm. betrug.

Das erhaltene feste Produkt reagierte weder mit Kaliumpermanganat noch mit Nitrierungsgemisch. Auf Grund der Analyse und seiner Eigenschaften stellt das destillierte und aus Äthylalkohol umkrystallisierte Produkt Isocamphan dar. Seine Eigenschaften sind folgende:

Sdp. 164—164.5° (756.1 mm); Schmp. 62.5—64°; $d_{70} = 0.84293$;
 $[\alpha]_D = -2.81$ (2.2795 g Isocamphan in 25.4056 g Alkohol).

Herstellung von Isocamphan aus Campher.

Die Zusammenwirkung der Reduktions- und Dehydrations-Katalysatoren erlaubt uns, den Übergang von Alkoholen zu gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen auszuführen. Die Anwendung dieser Methode bei cyclischen Ketonen — Carvomenthon und Campher — ergab auch vortreffliche Resultate, und bei viel niedrigerer Temperatur als für Alkohole erzielt man dabei die Reduktion der Ketongruppe und im Endresultat den gesättigten Kohlenwasserstoff. Durch Erwärmen von 30 g Carvomenthon mit Nickeloxyd (2.5 g) und Tonerde (1.5 g) bei 200° während 12 Stunden in Gegenwart von Wasserstoff im Apparat für hohen Druck wurde ein flüssiges Produkt mit dem Sdp. 165—168° erhalten, welches auf Grund seiner Eigenschaften reines Menthan darstellt.

Zu den Versuchen wurde Campher mit folgenden Eigenschaften genommen:

Sdp. 203.5° (743.2 mm); Schmp. 174.5—176°; $[\alpha]_D = +33.20^\circ$
 (0.2935 g Campher in 24.3680 g Alkohol).

Zur erfolgreichen Hydrogenisation des Camphers darf man beim Erwärmen die Temperatur nicht hastig und nicht über 205° treiben, weil sonst der Campher sublimiert und sich an den oberen kühlen Teilen des Rohres ansetzt und infolgedessen nicht reduziert wird. 30 g Campher, gemischt mit 3 g Nickeloxyd und 1.5 g Tonerde, wurden bei 200° während 24 Stunden unter Wasserstoffdruck erwärmt. Das ausgeschiedene feste Produkt reagiert weder mit Kaliumpermanganat, noch mit Nitrierungsgemisch, und nach Destillation und Umkrystallisieren aus Äthylalkohol besaß es Eigenschaften, die das Isocamphan charakterisieren.

0.2232 g Sbst.: 0.7129 g CO₂, 0.2616 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

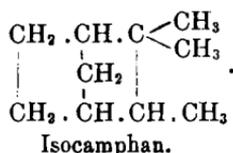
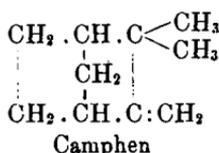
Gef. » 87.10, » 13.02.

Sdp. 164—165° (757 mm); Schmp. 64.5—65.5°; d₇₀ = 0.8462;

[α]_D = -3.95 (0.7663 g Isocamphan in 16.5602 g Alkohol).

Isocamphane	Sdp.	Druck in mm	Schmp.	d ₇₀	[α] _D ¹⁷
aus Camphen	162.5—163.5	761	55.5—57°	0.8457	0°
» Borneol	164	757	63—64.5°	0.8416	-8.50°
» Isoborneol	164—164.5	756	62.5—64°	0.8429	-2.81°
» Campher	164—165	757	64.5—65.5°	0.8462	-3.95°

Diese Tabelle zeigt, daß die Eigenschaften der Isocamphane einander sehr nahe stehen, trotzdem sie aus verschiedenen Ausgangsprodukten durch Zusammenwirken der Katalysatoren erhalten worden sind. Wenn man für Camphen Wagners Formel annimmt, so muß die Struktur des Isocamphans durch folgende Formel dargestellt werden:



Die unmittelbare Herstellung des Isocamphans aus Alkohol und Campher unter Zusammenwirkung der Katalysatoren gibt uns außer dem Interesse vom Standpunkte der Katalyse die Möglichkeit, einige Vermutungen betreffs der Frage über die Struktur einiger Campherderivate aufzustellen.

Auf Grund unserer wie auch Lipps Versuche wird mit voller Bestimmtheit die Existenz des Kohlenwasserstoffes Isocamphan, der isomer mit dem Camphan mit Schmp. 157° ist, festgestellt; letzteres wurde zuerst von Köhler und Schnitzer¹⁾ durch Reduktion des Bornylchlorids mit metallischem Natrium in kochender Benzollösung und in letzterer Zeit von Kischner²⁾ durch katalytische Zersetzung des Camphyliden-hydrazins erhalten. Das sogenannte Iso-hydrocamphan, von Semmler durch Glühen von Isoborneol mit Zinkstaub unter Druck bei 220° mit Schmp. 85° erhalten, stellt höchstwahrscheinlich kein einheitliches Produkt dar.

Auf Grund der Herstellungsmethoden besitzt das Camphan einen Campherring (Bredt) und symmetrische Struktur, weshalb es inaktiv

¹⁾ B. 13, 2236 [1880].

²⁾ Z. 43, 582 [1911].

sein muß. Was das Isocamphan anbelangt, so muß es auf Grund der Herstellungsmethode einen Isocampherring besitzen, und seine Bildung muß von Isomerisation der Ausgangsprodukte begleitet werden, wobei letztere wahrscheinlich bis zu Ende geht und über Borneol, Isoborneol und Campher führt. Dieser letztere Umstand veranlaßt anzunehmen, daß die Strukturformeln des Borneols und Isoborneols identisch sind, und daß diese Alkohole Raumisomere darstellen. Außerdem muß bemerkt werden, daß der Schmelzpunkt des aus Camphen erhaltenen Isocamphans um 6° niedriger ist, als derjenige der aus verschiedenen anderen Substanzen erhaltenen Isocamphane. Vorläufig haben wir keine Daten, um diese Frage zu erörtern, aber auf jeden Fall ist es von Interesse, die Individualität der erhaltenen Isocamphane und ihren Zusammenhang mit verschiedenen Camphenen zu untersuchen.

Herstellung von Camphen aus Borneol; Katalysator
 Al_2O_3 und CuO .

Wenn man statt Nickeloxyd und Tonerde ein Gemisch von Tonerde und Kupferoxyd nimmt, so erhält man bei Einwirkung dieses gemischten Katalysators auf Terpenalkohole statt der Grenzkohlenwasserstoffe ungesättigte mit Doppelbindung. — Die Temperatur der Dehydratation der Alkohole bei vereinter Einwirkung der Katalysatoren Tonerde und Kupferoxyd sinkt in bedeutendem Grade (von 360° auf 220°), und infolge dieser niedrigen Temperatur vollzieht sich keine Hydrogenisation der Doppelbindung, und darum haben wir als Resultat einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.

30 g Borneol mit 2 g Tonerde und 1 g Kupferoxyd wurden bei 200—220° im Apparat für hohen Druck, in welchen Wasserstoff bis 50 Atm. eingepreßt wurde, erwärmt; die Reaktion dauerte 14—16 Stunden. Als Reaktionsprodukt erscheint ein Gemisch festen und flüssigen Camphens; man erhält ungefähr gegen 30 % flüssiges und die übrige Menge festes Produkt, wobei beinahe gar keine Verharzungsprodukte beobachtet werden.

Das feste Camphen besaß nach der Destillation und Krystallisation aus Alkohol folgende Eigenschaften:

Sdp. 156—159° (763 mm); Schmp. 60—62.5°; $d_{70} = 0.85075$.

0.1830 g Sbst.: 0.5899 g CO_2 , 0.2004 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.73, » 12.18.

Der hohe Schmelzpunkt des erhaltenen Camphens veranlaßt, in demselben die Gegenwart eines Isomeren, vielleicht Bornylen, anzunehmen, aber diese Annahme ist vorläufig noch keiner experimentellen Prüfung unterworfen worden.

Nach der Destillation zeigte das flüssige Camphen folgende Eigenschaften:

Sdp. 155—160° (763 mm); $d_{16} = 0.8688$; $n_{16} = 1.45819$; $[\alpha]_D = 1.61^\circ$.

0.2650 g Sbst.: 0.8552 g CO₂, 0.2838 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.01, » 11.89.

Außer im Siedepunkt ist dieses flüssige Camphen dem Pinolen Aschans¹⁾ (Sdp. 148°, $d_{20} = 0.8599$, $[\alpha]_D = 1.63^\circ$, $n_{20} = 1.45768$) ähnlich, aber die Addition von trockenem Chlorwasserstoff in Alkohollösung an unser flüssiges Camphen ergab ein Chlorid vom Schmp. 140°, während das Chlorid von Aschans Pinolen den Schmp. 38° besitzt. Wenn flüssiges Camphen einer Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd unterworfen wird, so verwandelt es sich nach Addition von zwei Atomen Wasserstoff in flüssiges Isocamphan: Sdp. 160—165°; $d_{18} = 0.85204$, $n_{18} = 1.45009$, $[\alpha]_D = 0$. Dieses flüssige Isocamphan ist mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff identisch, welchen Lipp aus käuflichem Camphen durch Hydrogenisation nach Sabatier erhalten hat, und welcher sich nach Lipps Meinung aus Aschans Pinolen bildet und im technischen Camphen enthalten ist. Wie unsere Versuche zeigen, entspricht diese Annahme Lipps nicht der Wirklichkeit.

Herstellung von Camphen aus Isoborneol.

Durch Erwärmen von Isoborneol mit einem Gemisch von Tonerde und Kupferoxyd bei 200° während 20 Stunden im Apparat für hohen Druck (Anfangsdruck 65 Atm.) erhält man nur ein festes Camphen mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 162—167° (766 mm); Schmp. 53.5°; $d_{70} = 0.85092$; $n_{60} = 1.44244$.

Dehydratation des Hexahydro-*o*-kresols in Gegenwart von Aluminiumoxyd und Kupferoxyd.

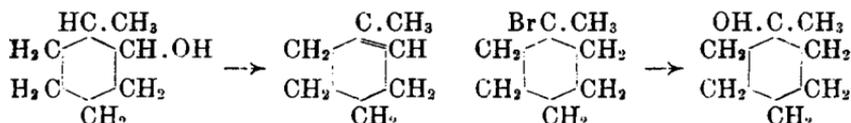
(Wl. Ipatiew und O. Routala).

Wie die Untersuchungen des einen²⁾ von uns zeigten, vollzieht sich die Dehydratation des Hexahydro-*o*-kresols unter dem Einfluß der Tonerde bei 350° und führt zur Bildung des Methylcyclohexens, welches nach seinen Eigenschaften ein Gemisch zweier Isomeren, die sich durch die Stellung der Doppelbindung im Ringe unterscheiden: $\Delta(1.2)$ und $\Delta(3.4)$, darstellt.

¹⁾ B. 40, 2750 [1907].

²⁾ Ipatiew, B. 43, 3383 [1910].

Wenn man zur Wasserabspaltung aus Hexahydro-*o*-kresol den gemischten Katalysator Aluminiumoxyd und Kupferoxyd anwendet und die Reaktion unter Wasserstoffdruck im Apparate für hohen Druck ausführt, so verläuft die Reaktion bei 240° und ergibt mit guter Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, der nach der Untersuchung hauptsächlich aus einem Isomeren besteht, welches sich durch Abspaltung von Wasser nach der einen Richtung hin, laut festgestellten Regeln, gebildet hat:



Das erhaltene $\Delta^{1,2}$ -Methyl-cyclohexen ist nach seinen Eigenschaften mit dem Kohlenwasserstoffe W. Markownikows identisch. Zur Bestimmung der Struktur dieses Kohlenwasserstoffes wurde die Addition des Bromwasserstoffs und der Übergang vom Bromid zum Alkohol Methyl-cyclohexanol untersucht. Der Charakter des Bromids und die Eigenschaften des Alkohols weisen darauf hin, daß sie ein tertiäres Kohlenstoffatom besitzen müssen.

Hieraus sehen wir, daß das Zusammenwirken der Katalysatoren durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur die Bildung des einen Isomeren befördert.

Auf je 30 g Hexahydro-*o*-kresol wurden 2 g Aluminiumoxyd + 1 g Kupferoxyd genommen und in den Apparat für hohen Druck 20 Atm. Wasserstoff gepreßt. Die Erwärmung bis 240° dauerte 17—20 Stunden. Das in einer Menge von etwa 200 g erhaltene Methyl-cyclohexen wurde einer Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse bei 107.5—108.5° (759.5 mm) überging. Für den Kohlenwasserstoff wurden folgende Eigenschaften gefunden:

0.1400 g Sbst.: 0.4487 g CO₂, 0.1588 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.41, » 12.60.

$d_{18}^{18} = 0.8075$, $d_4^{18} = 0.8063$, $n_D^{18} = 1.44094$.

Mol.-Ref. Gef. 31.96. Ber. 31.82.

Das Nitrosochlorid des Methyl-cyclohexens wurde aus Amylnitrit (3 Vol.), Methylcyclohexen (2 Vol.) und 2 Vol. Salzsäure (1.19) erhalten. Aus Benzol umkrystallisiert besaß das Nitrosochlorid den Schmp. 102°.

0.2585 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 768 mm).

C₇H₁₂NOCl. Ber. N 8.56. Gef. N 8.60.

Das Nitrosochlorid ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator wahrscheinlich unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff und geht ins Oxim über.

0.1501 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 768 mm).

$C_7H_{10}:N.OH.$ Ber. N 11.02. Gef. N 10.93.

Das Nitrosat des Methyl-cyclohexens wurde aus 2 g Kohlenwasserstoff, 3 g Amylnitrit, 4 g Essigsäure und 2 ccm Salpetersäure (1.40) erhalten. Aus Benzol umkrystallisiert, schmolz das Nitrosat bei 115°.

0.2239 g Sbst.: 28.1 ccm N (18°, 778 mm).

$C_7H_{12}N_2O_4.$ Ber. N 14.73. Gef. N 14.63.

Das Brom-methyl-cyclohexan wurde durch langsames Hinzu- gießen des Kohlenwasserstoffes zur stark gekühlten essigsauren Lösung von Bromwasserstoff unter beständigem Schütteln erhalten. Mit Wasser gewaschen und getrocknet, ging das Bromid bei 156–160° über als eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft schnell braun wird. Ausbeute an Bromid 91 %. Seine Eigenschaften sind:

$$d_{18}^{18} = 1.2544, n_D^{18} = 1.48168.$$

Das Methyl-cyclohexanol sollte aus Brom-methyl-cyclohexan durch Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd bei Wasserbad- Temperatur am Rückflußkühler erhalten werden. Aber aus 23 g Bromid wurde nur 1 g Flüssigkeit mit den Eigenschaften des Alko- hols vom Schmp. 155–160° gewonnen. Das übrige Produkt vom Schmp. 107–108.5°, $d_{18} = 0.8102$, $n_D^{18} = 1.43943$, stellt den Ausgangs- stoff Methyl-cyclohexen (*d*-1.2) dar. (Nitrosat Schmp. 115°.)

Eine so leichte Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromid zeugt für die Stellung des Bromatoms am tertiären Kohlenstoffatom.

Der Essigester des Methyl-cyclohexanols wurde durch 10- stündiges Erwärmen des Brom-methyl-cyclohexans mit essigsaurem Silber auf dem Wasserbade erhalten. Mit Wasserdampf abdestilliert und getrocknet, ging das Produkt hauptsächlich bei 108–110° über, und nur ein kleiner Teil folgte bei 182–187°. Die erste Fraktion stellte das Ausgangsprodukt Methyl- cyclohexen $d_{18} = 1.8155$, $n_D^{18} = 1.44134$ dar. Die höchst siedende Fraktion besaß die Eigenschaften des Esters.

0.1869 g Sbst.: 0.3468 g CO_2 , 0.1258 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2.$ Ber. C 69.23, H 10.25.

Gef. » 69.08, » 10.21.

$d_{18} = 0.9536$, $n_D^{18} = 1.43862$. Mol.-Ref. Gef. 42.98. Ber. 43.29.

Diese kleinen Mengen des erhaltenen Esters weisen ihrerseits ebenfalls auf den tertiären Charakter des Bromids hin.

Durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Lauge wurde Methyl- cyclohexanol mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Sdp. 159–164° (759 mm), $d_{18} = 0.9417$, $n_D^{18} = 1.45179$.

Mol.-Ref. Ber. 33.74. Gef. 32.65.

0.1641 g Sbst.: 0.4432 g CO_2 , 0.1820 g H_2O .

$C_7H_{14}O.$ Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.61, » 12.32.

Der erhaltene Alkohol besitzt den Charakter eines tertiären: er gibt die Reaktion Denigès, wobei ein gelber Niederschlag erhalten wird; mit Hexahydro-*o*-kresol gibt das Reaktiv Denigès ganz andere Resultate: nach einiger Zeit nach Einwirkung des Reaktivs bildet sich ein krystallinischer weißer Niederschlag.

Um uns noch mehr von der Struktur des Bromids und des Alkohols zu überzeugen, haben wir aus Hexahydro-*o*-kresol durch Einwirkung von Phosphortribromid bei starker Kühlung das Bromid dargestellt. Trotz sorgfältiger Kühlung schied sich aber während der Reaktion Bromwasserstoff aus, und am Ende wurde außer dem Bromid der Kohlenwasserstoff Methyl-cyclohexen erhalten. Bei solch einem Verlaufe der Reaktion war es unmöglich, die Eigenschaften der Bromide und Alkohole zu vergleichen, weil hier stets die Erscheinungen isomerer Verwandlungen stattfinden können.

Chem. Laboratorium der Artillerie-Akademie, $\frac{4.}{17.}$ Juni 1912.

420. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXV.

(Eingegangen am 30. September 1912.)

Reduktionskatalyse der ungesättigten Aldehyde, Ketone, Alkohole, Diketone und Kohlenhydrate.

Dank dem Interesse für die Erscheinungen der Katalyse werden zurzeit in der organischen Chemie Hydrogenisationsmethoden ausgearbeitet für die verschiedensten Verbindungen unter Teilnahme verschiedener Katalysatoren, besonders des reduzierten Platins und Palladiums, deren stark katalytische Wirksamkeit schon längst bekannt ist. Die interessanten Untersuchungen Paals haben uns die Möglichkeit gegeben, die genannten Katalysatoren in suspendiertem Zustande in kleinen Mengen zur Hydrogenisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in großem Maßstabe anzuwenden. Die Untersuchungen von Fokin, Willstätter, Tschugaeff, Skita, Vavon, N. Zelinsky u. a. haben gezeigt, daß Platinschwarz und reduziertes Palladium sehr gelinde wirkende Katalysatoren darstellen, die erlauben, ungesättigte organische Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur zu reduzieren, ohne Isomerisation und Spaltung des Ringes, wenn ein solcher im Molekül der zu untersuchenden Verbindung vorhanden ist, hervorzurufen. Da zur Untersuchung optischer Eigenschaften γ -Methyl- γ -äthyl-*n*-propylalkohol