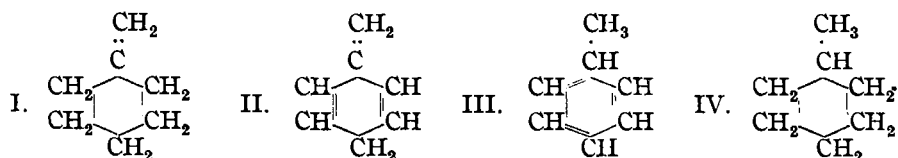


397. N. D. Zelinsky: Die nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, III. Mitteilung: Kontakt-Umwandlung des Limonens.

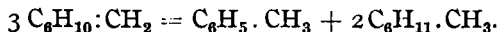
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

In der voranstehenden II. Mitteilung wurde bewiesen, daß Methylene-cyclohexan unter dem Einfluß des Palladiums glatt in ein Gemisch von Toluol und Hexahydro-toluol übergeht. Der Mechanismus dieser Umwandlung besteht offenbar darin, daß Methylene-cyclohexan (I) auf dem Wege der Dehydrogenisierung zunächst in die wenig beständige Form II übergeht, welche drei konjugierte Äthylenbindungen enthält und sich leicht zu Toluol (III) isomerisiert, während die frei gewordenen beiden Wasserstoff-



Molekeln zwei weitere Molekeln Methylene-cyclohexan in Methyl-cyclohexan (IV) verwandeln:



Ich hielt es für notwendig, auch noch zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung ein Kohlenwasserstoff von komplizierterer Zusammensetzung und Struktur verhalten würde, namentlich ein solcher mit je einer doppelten Bindung im Kern und in der Seitenkette, und nahm deshalb das *d*-Limonen in Arbeit.

60 g Limonen (von Schimmel & Co., frisch destilliert, Sdp. 176.5 bis 177.5°; $n_D^{20} = 1.4716$) wurden (etwa 20 Tropfen in 1 Min.), im schwachen Kohlensäure-Strom über Palladiumasbest bei einer nur wenig über dem Siedepunkt des Terpens liegenden Temperatur (180–185°) geleitet. Das so gewonnene Katalysat (55 g) wies die Refraktion $n_D^{20} = 1.4750$ auf. Nach dem zweiten Überleiten bei 180° erlitt die Refraktion des Katalysats keine Veränderung. Beim Erwärmen des Katalysator-Rohrs auf 190° in einem stärkeren Kohlensäure-Strom konnten noch 5 g Katalysat gewonnen werden, welche vom Palladiumasbest aufgesaugt wurden. Bei der optischen Prüfung erwies sich das Katalysat als inaktiv.

0.1237 g Subst.: 0.4000 g CO₂, 0.1320 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.20, H 11.94.

Die elementare Zusammensetzung des Katalysats ist demnach die gleiche wie die des Limonens, die Eigenschaften sind aber ganz andere. Bei der Einwirkung von Bromdämpfen tritt Färbung und bald darauf Entwicklung von Bromwasserstoff ein, während Limonen sich gegen Brom völlig anders verhält. Die Reaktion mit Permanganat ist nur sehr schwach ausgeprägt. Behufs Entfernung etwaiger Spuren des ungesättigten Kohlenwasserstoffs wurde das Katalysat mit starker Schwefelsäure (D. = 1.84) geschüttelt, wobei keine merkliche Erwärmung zu beobachten war und die Schwefelsäure nur einen gelblichen Stich annahm. Alles dies sprach für die Abwesenheit von Limonen oder Produkten seiner unvollständigen Umwandlung im Katalysat. Bei der Destillation des Katalysats über Natrium ging alles bei 173.5–174.5°

(743 mm) über. Der Siedepunkt war also etwas niedriger als der des Ausgangs-Limonens. Das überdestillierte Katalysat war gegen Permanganat ganz indifferent und wies die Refraktion $n_D^{25} = 1.4751$ auf, d. h. es hatte unter dem Einfluß von Schwefelsäure keine Veränderung erlitten, was die Abwesenheit merklicher Mengen des Ausgangs-Limonens im Katalysat bestätigte. Auch die Zusammensetzung des mit Schwefelsäure behandelten Katalysats war dieselbe wie vorher.

0.1121 g Sbst.: 0.3625 g CO_2 , 0.1193 g H_2O . — 0.1149 g Sbst.: 0.3722 g CO_2 , 0.1202 g H_2O . — Mikroanalyse: 5.349 mg Sbst.: 17.306 mg CO_2 , 5.749 mg H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.18, 88.33, 88.22, H 11.91, 11.70, 11.94.

Das spez. Gewicht des Katalysats war $d_4^{19} = 0.8427$; es stimmt also mit dem des Limonens¹⁾ ($d_4^{19.6} = 0.8425$) überein; die Refraktion ist aber etwas größer (s. o.) als die des Limonens ($n_D^{19.6} = 1.4727$).

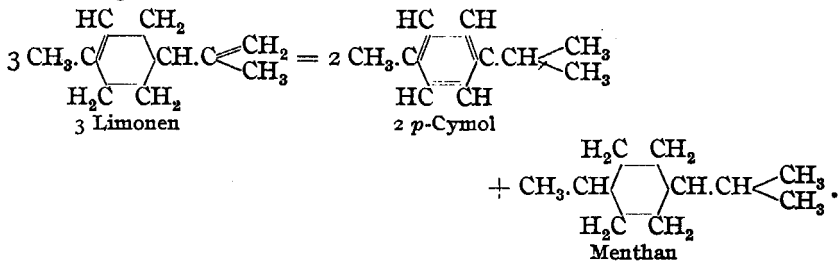
21 g dieses Katalysats wurden zwecks Beseitigung des aromatischen Kohlenwasserstoffs (*p*-Cymol) 3-mal nacheinander mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt. Schon nach dem ersten Ausschütteln mit der Säure war zu bemerken, daß etwa $\frac{2}{3}$ des Katalysat-Volumens in Reaktion traten. Nach dem Waschen und Trocknen wurde der Kohlenwasserstoff dann über Natrium destilliert, wobei alles bei $170-171^\circ$ (754 mm) überging: $d_4^{19} = 0.8005$; $n_D^{19} = 1.4424$; Mol.-Refrakt. 46.36, ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ 46.18.

Es konnte demnach keinem Zweifel unterliegen, daß das gegen rauchende Schwefelsäure indifferente Produkt im Katalysat des Limonens Menthan war, was schließlich auch die Analyse bestätigte.

5.072 mg Sbst.: 15.896 mg CO_2 , 6.691 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.47, H 14.65.

Mithin verhält sich Limonen unter dem Einfluß des Kontakts mit Palladium wie die einfacheren ungesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, von denen in unseren früheren Arbeiten die Rede war. Auch das Umwandlungsschema ist dem der früher beschriebenen Fälle ähnlich:



Die bei der Kontaktwirkung des Palladiums aus 2 Mol. Limonen abgespaltenen Wasserstoffatome reduzieren mithin die ungesättigte Bindung nicht nur im Kern der dritten Molekel, sondern auch in deren Seitenkette. Die chemische Wasserstoffbilanz vor und nach der Katalyse bleibt dieselbe.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die beschriebene Kontakt-Umwandlung auch bei 130° zustande kommt, und zwar bei einer Luft-Verdünnung von 120 mm.

¹⁾ Landolt-Börnstein, S. 1034 [1912].