

Das Sperrwasser enthält, wie durch Neßlers Reagens nachgewiesen wurde, wie immer etwas Ammoniak.

Hrn. Geh. Rat Th. Curtius, mit dessen Erlaubnis ich während meiner Tätigkeit als Privatassistent vorliegende kleine Untersuchung ausführte, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

167. N. D. Zelinsky: Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, IV. Mitteilung: Kontakt-Umwandlung des α -Pinens, ein Beitrag zur Kenntnis des Dihydro-pinens.

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

(Eingegangen am 25. März 1925.)

In meiner III. Mitteilung¹⁾ über dieses Thema habe ich gezeigt, wie leicht und vollständig die Umwandlung des Limonens in Cymol und Menthan unter der Kontaktwirkung von Palladiumschwarz vor sich geht. Es wurde auf diese Weise klargestellt, daß die irreversible Katalyse unter den von mir studierten Bedingungen für sämtliche nicht vollständig hydrogenisierten aromatische Kohlenwasserstoffe Gültigkeit hat.

Ich bedauere sehr, daß in meiner Mitteilung²⁾ über die Kontakt-Umwandlung des Δ^2 -Dihydro-naphthalins mir eine diesbezügliche Beobachtung von Wieland³⁾ über die katalytische Hydrierung und Dehydrierung des Dihydro-naphthalins entgangen ist. Dieselbe steht genau in Parallele zu meiner früheren Beobachtung über die bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Umwandlung des Tetrahydro-terephthalsäuremethylesters⁴⁾.

Es entstand nun die Frage, ob auch die bicyclischen Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung im Kern oder in der Seitenkette einer analogen Umwandlung unterliegen können. Von den zu dieser Kategorie gehörigen Verbindungen erregten die bereits so gut erforschten Kohlenwasserstoffe der Terpen-Reihe unser Interesse in ganz besonders hohem Maße. Die gestellte Frage soll deshalb auch zunächst nur an Vertretern dieser Gruppe erörtert werden, und zwar in erster Linie am Pinen.

Die Kontakt-Umwandlung des Pinens.

Ein l - α -Pinen mit dem $[\alpha]_D = -37.76^\circ$, das mehrere Jahre im zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt worden war, wurde von neuem rektifiziert und die Fraktion 155.5–156.5 $^\circ$ aufgefangen, die den Brechungsindex $n_D^{17.5} = 1.4675$ aufwies.

50 g dieses Pinens wurden in einem 60 cm langen und 15 mm weiten Rohr in einem schwachen Kohlsäure-Strom über palladinierten Asbest geleitet, und zwar bei 190–200 $^\circ$ mit der Geschwindigkeit von 20 verdampfenden Tropfen in der Minute. Der Katalysator wurde im Wasserstoff-Strom bis auf die erwähnte Temperatur vorgewärmt und dann der Wasserstoff durch Kohlsäure verdrängt. Das gewonnene Katalysat hatte den charakteristischen Pinen-Geruch verloren und roch nunmehr cymol-ähnlich. Sein Brechungsindex war bedeutend höher, während die optische Aktivität bei unverändertem Drehungssinn geringer war: $n_D^{15.5} = 1.4759$; $[\alpha]_D = -4.05^\circ$. Das spez. Gew. des Katalysats erwies sich dagegen dem des Pinens sehr ähnlich: $d_4^{15.4} = 0.8596$.

¹⁾ B. 57, 2058 [1924]; vergl. auch B. 57, 669, 1066, 2055 [1924], B. 56, 1249 [1923].

²⁾ B. 57, 1070 [1924].

³⁾ B. 45, 486 [1912].

⁴⁾ B. 44, 2305 [1911].

Die Analyse überzeugte mich, daß die Zusammensetzung des Katalysats der des Pinens gleich geblieben war:

0.1096 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.1189 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.28, H 12.13.

Für möglichst einheitliche Pinen-Präparate findet man in der Literatur folgende Angaben: $d_4^{20} = 0.8598$ (Brühl); $d_4^{15} = 0.8654$ (Aschan und Ahlström); $d^{20} = 0.8587$ (Flavitzky); $d_4^{20} = 0.8591$ (nach meinen eigenen Beobachtungen).

Die Fraktionierung des Katalysats zeigte jedoch alsbald, daß dasselbe völlig frei von Pinen war: Unter 166° ging nichts über; es ließ sich aber in den breiten Grenzen von 166–175° überdestillieren, wobei der Nachlauf nach Cymol roch.

Das Katalysat verhielt sich indifferent gegen Permanganat und wurde von Brom gefärbt, worauf dann Substitution eintrat. Analog verhält sich Dihydro-pinen (Pinan) gegen Brom, so daß die Möglichkeit des Vorhandenseins von Pinan im Katalysat sehr wahrscheinlich erschien. Deshalb wurde das bei 166–175° siedende Katalysat behufs Entfernung des Cymols mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt. Eine Vorprobe mit reinem Pinan zeigte, daß dieses mit rauchender Schwefelsäure von der angegebenen Stärke nur schwach reagiert und kaum in Lösung geht. Man konnte somit annehmen, daß sich auf diese Weise eine Trennung des entstandenen Dihydro-pinens vom Cymol durchführen lassen würde. Nach zweimaligem Ausschütteln mit Schwefelsäure war das Katalysat auch tatsächlich vom Cymol befreit, wonach der ungelöste Kohlenwasserstoff abgeschieden, gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert wurde. Er ging hierbei fast bis zum letzten Tropfen bei 166.5–167.5° über. Die weiteren Konstanten waren: $d_4^{18} = 0.8467$; $n_D^{18} = 1.4589$.

Die Analyse bewies, daß hier wirklich Dihydro-pinen vorliegt:

0.1005 g Sbst.: 0.3204 g CO₂, 0.1204 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.94, H 13.41.

Alle angeführten Daten liegen denen eines Dihydro-pinens sehr nahe, das ich bei einem Parallelversuch durch Reduktion von Pinen⁵⁾ nach Sabatier und Senderens erhielt: Sdp. 167–168° (752 mm); $d_4^{21} = 0.8457$; $n_D^{21} = 1.4559$; $M_D = 44.34$. Das Inkrement der Molarrefraktion ist = 0.41.

Es ist somit als festgestellt zu erachten, daß das aus unserem Umwandlungsprodukt abgeschiedene Dihydro-pinen mit dem durch Reduktion des Pinens mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel gewonnenen Dihydro-pinen identisch ist.

Diese ganz unerwartete Umwandlung des *l*-Pinens unter dem Einfluß des Kontakts ließ die Wiederholung des beschriebenen Versuchs als notwendig erscheinen. Zu diesem Zweck wurde dieses Mal *d*-Pinen aus russischem Terpentingöl genommen: Sdp. 155.5–156°; $d_{(0)} = 0.8754$; $[\alpha]_D = +23.7^\circ$. Das Präparat hatte sich bereits mehrere Jahre in einem zugeschmolzenen Rohr befunden und wies nach dem Öffnen des Rohrs den Brechungsindex $n_D^{21.5} = 1.4662$ auf. Bei der Destillation ging der Hauptteil bei 155–156.5° (755 mm) über, wobei $n_D^{21.5} = 1.4652$ war.

Nach zweimaligem Überleiten dieses Terpens bei 190–200° über Palladiumschwarz, das sich in dem gleichen Rohr wie bei dem Versuch mit

⁵⁾ Schimmelsches Präparat ($n_D^{22} = 1.4653$).

l-Pinen befand, erlitt der Brechungsindex eine starke Veränderung ($n_D^{19.5} = 1.4734$), und gleichzeitig verschwand der Pinen-Geruch, d. h. wir kamen zum selben Resultat wie mit dem *l*-Pinen.

Hydrogenisierung des Produktes der Kontakt-Umwandlung von Pinen.

In demselben Rohr wurde nun auch noch das Produkt der Kontakt-Umwandlung des Pinens bei 200° im Wasserstoff-Strom über Palladium geleitet. Das erzielte Kondensat besaß den Brechungsindex $n_D^{21} = 1.4521$. Es wurde dann nochmals bei niedrigerer Temperatur (150°) über den Katalysator geleitet, wobei das Brechungsvermögen noch etwas kleiner wurde ($n_D^{20.5} = 1.4486$), hiernach aber konstant blieb.

Das gewonnene Produkt ging restlos bei $169-170^\circ$ (korr.) über; sein d_4^{19} war $= 0.8251$. Das Kondensat reagierte nicht direkt mit Brom; bei längerer Berührung aber machte sich eine Substitutionsreaktion bemerkbar. Gegen Permanganat war es beständig. Wenn nun das Produkt der Kontakt-Umwandlung des Pinens wirklich ein Gemisch von Dihydro-pinen mit Cymol darstellte, so konnte bei der Hydrogenisierung nur das Cymol in Menthan übergehen.

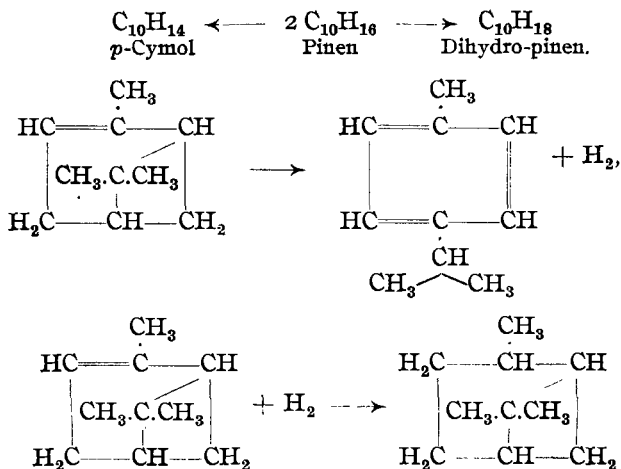
Einem äquimolaren Gemisch von Hydro-pinen ($n_D^{21} = 1.4559$) und Menthan ($n_D^{21} = 1.4383$) entspricht, unter der Voraussetzung, daß beim Vermischen weder Kontraktion noch Ausdehnung eintritt, ein Brechungsindex $n_D^{21} = 1.4471$, was dem oben angegebenen Brechungsvermögen des hydrogenisierten Produktes der Kontakt-Umwandlung des Pinens sehr nahe kommt. Die Analyse bestätigte dann auch, daß dieses Produkt tatsächlich ein Gemisch aus gleichen Molekelzahlen von Dihydro-pinen und Menthan war:

0.1285 g Sbst.: 0.4061 g CO_2 , 0.1614 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18} + \text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Ber. C 86.23, H 13.77. Gef. C 86.18, H 14.05.

Es ist auffallend, daß ein Gemisch von zwei so verschiedenen Körpern, deren Siedepunkte sich wesentlich voneinander unterscheiden, sich innerhalb eines Grades überdestillieren läßt.

Somit ist festgestellt, daß Pinen beim Kontakt mit Palladiumschwarz in Abwesenheit von Wasserstoff eine vollständige Umwandlung erleidet, und zwar eine irreversible Katalyse nach folgendem Schema:



An diesem Beispiel beobachten wir einen Fall, bei dem die Wanderung der Wasserstoffatome zwischen zwei Pinen-Molekeln von einer Sprengung des bicyclischen Systems bei der einen dieser Wanderungen begleitet wird. Die heterogene irreversible Katalyse des Pinens unter dem Einfluß von Palladium ruft mithin eine tiefe Veränderung der Form des Kohlenstoff-Gerüsts der reagierenden Molekeln hervor: Das bicyclische System des Pinens geht durch Kontaktwirkung unter Wasserstoff-Abspaltung in die monocyclische Form eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (Cymol) über, während gleichzeitig eine benachbarte Molekel den abgeschiedenen Wasserstoff unter Bildung von Dihydro-pinen aufnimmt. Wir haben es also hier mit einer experimentell bewiesenen Formänderung der Molekel bei der Katalyse zu tun.

Über die Katalyse, als eine mit Veränderung der Molekelform verbundene Erscheinung, hat vor kurzem M. Bodenstein⁶⁾ in seiner Abhandlung „Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Hydrierung durch Platin“ tiefgehende Gedanken entwickelt und den Hydrogenisationsprozeß mit der Deformierung der Wasserstoff-Molekeln an der Oberfläche des Katalysators in Verbindung gebracht. Solch eine Deformation kann auf Grund vorstehender Untersuchung auch bei komplizierten Molekeln (Pinen) stattfinden.

Im Zusammenhange mit den beschriebenen Beobachtungen entsteht nun die Frage, unter welchen Bedingungen beim Kontakt des Palladiums mit Pinen die bicyclische Natur des letzteren bestehen bleiben könnte. Es erschien wahrscheinlich, daß als geeigneter Schutzfaktor der Wasserstoff wirken könnte. Wäre dies tatsächlich der Fall, dann müßte man beim Kontakt des Pinens mit Palladium in einer Wasserstoff-Atmosphäre die ausschließliche Bildung von Dihydro-pinen erwarten. Dieses Ergebnis ließe sich dann vielleicht durch die Annahme deuten, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen bei Gegenwart von Palladium die Hydrogenisation rascher vor sich geht als die Umgruppierung der Pinen-Molekeln. Sollte aber, ungeachtet der Gegenwart von Wasserstoff, infolge der Kontaktwirkung des Palladiums zunächst eine Disproportionierung des Wasserstoffs zwischen zwei Pinen-Molekeln eintreten, dann müßte die Hydrierung des Pinens zur Bildung einer Kohlenwasserstoff-Mischung, bestehend aus Dihydro-pinen und Menthan, führen.

Die Hydrierung des Pinens bei Gegenwart von Palladium.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt: l - α -Pinen (Sdp. 155.5–156⁰, kor. ; $d_4^{20} = 0.8587$; $n_D^{20} = 1.4652$; $[\alpha]_D = -43.81^0$) gab nach dem ersten Überleiten über palladierten Asbest im Wasserstoff-Strom bei 195–200⁰ ein Katalysat mit dem $n_D^{20.5} = 1.4576$. Diese Konstante blieb auch bei nochmaligem Überleiten bei tieferer Temperatur (155⁰) unverändert. Beim Destillieren ging der gewonnene Kohlenwasserstoff bis zum letzten Tropfen bei 169–170⁰ (768 mm) über. Die übrigen Eigenschaften waren die folgenden: $d_4^{18.5} = 0.8453$; $n_D^{18.5} = 1.4577$; $[\alpha]_D = -10.41^0$; $M_D = 44.57$; die Theorie verlangt für $C_{10}H_{18}$ 43.93. Das Inkrement der Molarrefraktion ist = 0.64.

Der zweite Versuch einer Hydrierung bei tieferer Temperatur wurde mit einem d -Pinen aus griechischem Terpentinöl durchgeführt, das

⁶⁾ A. 440, 177 [1924].

folgende Eigenschaften aufwies: Sdp. 155.5–156⁰ (754 mm); $n_D^{17.5} = 1.4670$; $[\alpha]_D = 47.57$.

Bei einer Temperatur von 157–158⁰ wurde dieses Pinen nunmehr über Palladium geleitet. Das gewonnene Hydrierungsprodukt wies einen Brechungsindex $n_D^{18.5} = 1.4531$ auf und veränderte diese Konstante auch bei dem zweiten Überleiten über den Katalysator nicht. Bei der Destillation ging der Kohlenwasserstoff restlos bei 169–169.5⁰ (korr.) über. Seine physikalischen Konstanten waren: $d_4^{18.5} = 0.8351$; $d_4^{20} = 0.8341$; $n_D^{18.5} = 1.4531$; $[\alpha]_D = 2.63^0$; $M_D = 44.73$. Das Inkrement der Molarrefraktion ist = 0.80.

0.1204 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.1454 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.68, H 13.51.

Die angeführten Daten beweisen, daß das bei der Kontakt-Umwandlung des Pinens in Abwesenheit von Wasserstoff entstehende Dihydro-pinene mit dem durch Reduktion des Pinens in Gegenwart von Palladium bei 200⁰ gewonnenen Dihydro-pinene identisch ist, daß es sich aber, ungeachtet desselben Siedepunktes, von dem bei niedriger Temperatur (157–158⁰) durch Reduktion ebenfalls mit Palladium gewonnenen Dihydro-pinene unterscheidet.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß der Mechanismus der katalytischen Reduktion des Pinens verschieden verläuft, je nach der Temperatur und der Natur des Katalysators.

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, daß bei der Reduktion des Pinens bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Palladiumschwarz ein Dihydro-pinene⁷⁾ (Pinan) vom Sdp. 168–168.5⁰ entsteht, welches mit dem nach Sabatier und Senderens dargestellten Pinan identisch ist, wenn man letzteres durch sorgfältige Fraktionierung von der beigemengten niedrigeren Fraktion vom Sdp. 163.5–165⁰ und gleicher Zusammensetzung befreit.

Sabatier und Senderens⁸⁾ geben für Dihydro-pinene den Sdp. 166⁰ (korr.) an; dieselbe Siedetemperatur hat auch Vavon⁹⁾ für diesen Kohlenwasserstoff beobachtet. Vor kurzem wies nun aber Nametkin¹⁰⁾ darauf hin, daß die Hydrierung des Pinens in Gegenwart von Nickel bei niedrigerer Temperatur (155–158⁰) zu einem Dihydro-pinene führt, welches sich von dem der französischen Forscher wesentlich unterscheidet. Das Dihydro-pinene von Nametkin hat folgende Konstanten: Sdp. 168.5⁰ (748 mm); $d_4^{20} = 0.8392$; $n_D^{20} = 1.4541$. Inkrement für $M_D = 0.61$.

Die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs liegen denjenigen des Dihydro-pinens, welches von mir durch Reduktion des Pinens mit Palladium bei 157–158⁰ gewonnen wurde, ziemlich nahe.

Reduziert man Pinene im eisernen Rohre bei 280–290⁰ unter hohem Wasserstoff-Druck in Gegenwart von Kupfer, so resultiert, wie Ipatiew¹¹⁾ gezeigt hat, ein Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈, welcher gänzlich andere Eigenschaften aufweist und kein einheitliches Produkt ist: Sdp. 169–175⁰ und spez. Gew. 0.8135. Das Gemenge stellt zweifellos ein unter tiefgreifender Veränderung des bicyclischen Pinene-Gerüsts entstandenes Zerfallsprodukt dar.

Ist nun das Dihydro-pinene vom Sdp. 169–169.5⁰ (korr.) und mit dem erhöhten Inkrement der Molarrefraktion das normale Reduktionsprodukt des Pinens? Oder ist als solches dasjenige Dihydro-pinene anzusehen, welches

⁷⁾ B. 44, 2784 [1911]. ⁸⁾ A. ch. [8] 4, 73 [1905]. ⁹⁾ C. r. 150, 1127 [1910].

¹⁰⁾ Ж. 51, 150 [1920]; B. 56, 832 [1923]. ¹¹⁾ Ж. 42, 1569; B. 43, 3552 [1910].

ich bei der Hydrogenisation des Pinens in Gegenwart von Palladium bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt habe¹²⁾, bzw. das durch sorgfältige Fraktionierung des Sabatierschen Pinans erhaltene Produkt? Bei solch einem Pinan, Sdp. 168—168.5° (korr.), $d_4^{20} = 0.8542$ und $n_D^{20} = 1.4601$, ist das Inkrement der Molarrefraktion bedeutend geringer (0.36). Meines Erachtens dürfen wir hierhin vielleicht einen Hinweis darauf erblicken, daß unter gewissen Bedingungen der katalytischen Reduktion das Pinen eine Isomerisierung seines Ringsystems erleidet, und daß im Hydrogenisationsprodukt des Pinens der Picean-Ring durch den Trimethylen-Ring ersetzt zu sein scheint.

168. J. Marcusson: Die Struktur der Huminsäuren und Kohlen.

[Aus d. Staatlichen Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 23. März 1925.)

Zugunsten der Auffassung, daß die Huminsäuren den Furan-Kern enthalten, war vom Verfasser früher die Synthese der Huminsäure aus Furan, Furol und Furan-carbonsäure angeführt¹⁾. Diese Körper bilden unter der Einwirkung konz. Salzsäure ein in Lösungsmitteln unlösliches Humin, das durch gelinde Alkalischemelze in Huminsäuren überführbar ist. Der Reaktionsverlauf wurde früher so erklärt, daß der Furan-Kern durch Wasseraufnahme gesprengt wird unter Bildung von β, β' -Dioxy-divinyl, welches sich in Succindialdehyd umlagert und dann zu einem Difuran-Körper kondensiert.

Zu dieser Synthese hat W. Eller²⁾ bemerkt, daß sie nicht den Verhältnissen in der Natur Rechnung trüge, bei denen zunächst Huminsäuren, dann erst Humine entstünden. Es ist jetzt aber gelungen, vom Furol aus unmittelbar zu Huminsäuren zu gelangen, und zwar durch Autoxydation. Hierzu führte die Beobachtung, daß ein längere Zeit aufbewahrtes, dunkelbraun gefärbtes Furol-Präparat auf Zusatz von Äther Huminsäuren ausschied. Der Autoxydationsversuch wurde so vorgenommen, daß frisch destilliertes Furol bei Gegenwart von 1-proz. Natronlauge auf Watte verteilt und unter einer Glasglocke der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wurde. Schon bald trat Braunfärbung ein, die sich mehr und mehr vertiefte. Der Sauerstoff wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Die Isolierung der Huminsäure erfolgte derart, daß die Watte mit Wasser versetzt, die wäßrig-alkalische Lösung mit Äther behufs Entfernung unveränderten Furols ausgeschüttelt und nach kurzem Erwärmen (behufs Entfernung anhaftenden Äthers) angesäuert wurde. Die ausfallende Huminsäure war nicht nur in Natronlauge, sondern auch in Ammoniak glatt löslich. Der neu beschriebene Weg zur Gewinnung von Huminsäuren verläuft unter so milden Bedingungen, daß die Annahme einer intermediären Ringsprengung nicht erforderlich ist³⁾. Gegen eine Ringsprengung spricht auch die Beobachtung, daß Furfuralkohol schon mit einem Tropfen Salzsäure unter explosionsartiger Heftigkeit reagiert, wobei die ganze Masse in braunschwarze Produkte um-

¹²⁾ B. 44, 2784 [1911].

¹⁾ B. 54, 542 [1921].

²⁾ Brennstoff-Chemie, 3, 50 [1922].

³⁾ Gegen die Annahme einer Sprengung des Furan-Kerns bei der Einwirkung von Salzsäure hat sich schon früher K. G. Jonas ausgesprochen.