

364. N. Zelinsky: Über die katalytische Umwandlung von 1-Methyl-cyclopentanon-(3) in Methyl-cyclopentan.

[Aus dem Laboratorium für organ. u. analyt. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. August 1911.)

A. Skita und H. Ritter¹⁾ haben unlängst mitgeteilt, daß die Reduktion von Phenol, Cyclohexanon, 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3), Isophoron und Pulegon nach Sabatier in Gegenwart von Nickel unter anderen Hydrogenisations- und Dehydrogenisationsprodukten auch die entsprechenden gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, allerdings in sehr geringer Menge²⁾, liefert.

Was die Dehydrogenisationsprodukte anbetrifft, so hängt das Auftreten derselben, wie ich mich überzeugt habe, von den chemischen Eigentümlichkeiten des Hexamethylenringes ab, welcher überhaupt unter verschiedenen Bedingungen³⁾, die naturgemäß mit der Temperatur und dem chemischen Charakter des Katalysators verbunden sind, leicht der Dehydrogenisation unterliegt. Von dem von mir erhaltenen experimentellen Material will ich vorläufig einen Fall mitteilen, welcher zeigen soll, wie wichtig bei der Reduktionskatalyse eine bestimmte cyclische Konstitution der Verbindung erscheint.

Beim Versuch, vom 1-Methyl-cyclopentanon-(3) zum Alkohol zu gelangen, beobachtete ich folgende Erscheinung: β -Methylcyclopentanon, bei 150—160° über Nickel geleitet, fängt an Wasser auszuscheiden, und das in der Vorlage sich ansammelnde Destillat stellt ein Gemisch von Wasser, Alkohol, Keton und Kohlenwasserstoff (Methylpentamethylen) dar. Wird die Temperatur bis 250° gesteigert, so bildet sich hauptsächlich und in sehr guter Ausbeute von ungesättigten Kohlenwasserstoffen vollkommen freies Methylpentamethylen mit dem Sdp. 72—72.2° (korr.), das in allen seinen Eigenschaften ($d_4^{21} = 0.7474$; $n_{21} = 1.4088$) mit demjenigen Methylpentamethylen übereinstimmt, welches ich⁴⁾ vor vielen Jahren durch Reduktion des ihm entsprechenden Jodids mittels Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten habe. Die katalytische Methode der Umwandlung von Methylcyclopentanon in Methylcyclopentan ist so bequem und einfach, daß ich mich gegenwärtig ausschließlich derselben bediene. Wie es scheint, verhalten sich sämtliche Ketone der Cyclopentan-Reihe bei der katalytischen Reduktion analog.

¹⁾ B. 44, 671 [1911].

²⁾ Etwas bessere Resultate erhielt Skita bei der Reduktion von Dimethylcyclohexanon. B. 41, 2942 [1908].

³⁾ Über welche ich bald berichten werde.

⁴⁾ A. 319, 318 [1901].

Somit findet, trotz der verhältnismäßig hohen Temperatur (250—260°) und der Gegenwart von Nickel, bei den Pentamethylen-Kohlenwasserstoffen 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 -Pinens.

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

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Die Umwandlung des α -Pinens 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.

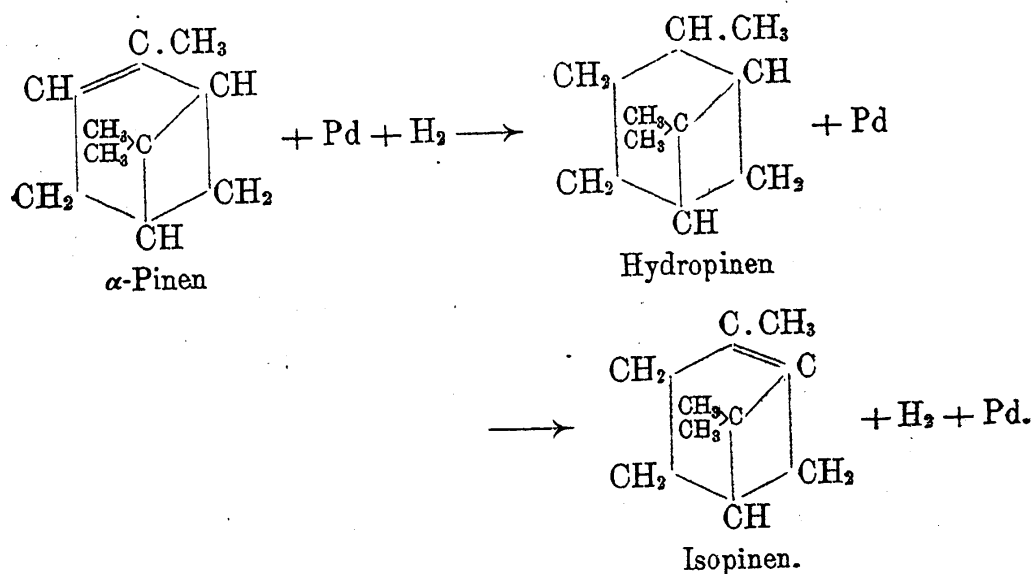
Gef. » 87.94, 87.91, » 12.27, 12.04.

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

$d_4^{20} = 0.8573$, $n_{20}^{20} = 1.4641$, woraus sich die Molekularrefraktion zu 43.78 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 Nitrosochlorid 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 Kippischen Wasserstoffapparat