

Das Diphenyl-azomethylen wurde nach Angabe von Curtius und Rauterberg¹⁾ dargestellt. Durch Erhitzen auf 150° im Bombenrohr geht es vollständig in das Ketazin über. Das Tetraphenyläthylen konnte auch dann nicht erhalten werden, als man eine Benzollösung des Azomethylens sehr rasch auf 150° erhitzte, dadurch, daß man die Bombenröhre in einen auf 150° angeheizten Bombenofen einschob. Das Ketazin ist beständig und auch durch 16-stündiges Erhitzen auf 200° nicht in das Tetraphenyläthylen überzuführen.

Bei mehrtägigen Schütteln des Diphenylazomethylens in Benzollösung mit Sauerstoff tritt keine Bildung von Benzophenon ein, das Azomethylen-Derivat bleibt vielmehr unverändert.

Versuche mit Benzaldehyd.

Erhitzt man Benzalazin (2 g) mit überschüssigem Hydrazin (5 g) 14 Stunden auf 200°, so ist es vollständig in Toluol verwandelt, das durch seinen Siedepunkt identifiziert wurde. Auch aus Benzaldehyd kann in gleicher Weise Toluol hergestellt werden. Die Reaktion verläuft nicht so, daß primär Stilben entsteht, das ja als Zersetzungsprodukt des Benzalazins bei höherer Temperatur von Curtius und Jay nachgewiesen worden ist²⁾; denn einmal wird aus dem Benzalazin durch 14-stündiges Erhitzen auf 200° kein Stilben erhalten, und dann wird auch Stilben durch 14-stündiges Erhitzen mit Hydrazin auf 200° nicht in Toluol übergeführt, sondern bleibt unverändert.

290. H. Staudinger und H. W. Klever: Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen.

[Vorl. Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 12. Juli 1911.)

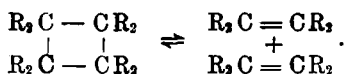
In dem eben eingetroffenen Heft von Liebigs Annalen findet sich unter dem »Einlauf« eine Ankündigung einer Arbeit von C. Harries und K. Gottlob »über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte«, und wir werden dadurch veranlaßt, vorläufig über einige Versuche zu berichten, die uns seit einem Jahr beschäftigen.

Bei einer Reihe von Cyclobutan-Derivaten, die in den letzten Jahren als Polymerisationsprodukte der Ketene untersucht worden waren, war festgestellt worden, daß sie sich mehr oder weniger leicht

¹⁾ J. pr. [2] 44, 200.

²⁾ Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 45.

entpolymerisieren, also in zwei ungesättigte Körper zerfallen; demnach in dieselben Produkte, aus denen sie sich durch Polymerisation bilden¹⁾:



Weiter ergab sich, daß sich nicht nur Cyclobutan-Derivate ganz allgemein derart spalten, sondern daß sich überhaupt Vierringe bei höherer Temperatur in zwei ungesättigte Teile zersetzen.

Uns interessierte nun die Frage, wie sich andere mehrgliedrige Ringsysteme gegenüber Spaltungsversuchen verhielten, und wir wandten uns deshalb der Untersuchung der Terpene zu.

Schon früher war die Zersetzung des Terpentins bei höherer Temperatur hauptsächlich von Tilden²⁾ eingehend untersucht worden, und zwar hatte dieser Autor dabei geringe Mengen Isopren erhalten, in der Hauptsache aber höher siedende Kohlenwasserstoffe. Bei weiterer Verfolgung dieser Arbeit fanden wir, daß andere Terpenkohlenwasserstoffe, wie Dipenten und Limonen weit günstigere Ausbeuten an Isopren liefern. Allerdings sind letztere immer noch gering, wenn man direkt nach dem Tildenschen Verfahren arbeitet. Man kann aber die Ausbeuten dadurch ganz bedeutend steigern, daß man die Dämpfe des Limonens resp. Dipentens in verdünntem Zustand auf hohe Temperaturen erhitzt. Dieses Verdünnen kann dadurch erreicht werden, daß man große Mengen indifferenten Gase, wie Stickstoff, beimischt oder vorteilhafter dadurch, daß man die Dämpfe durch Evakuieren verdünnt. Als einfachste Versuchsanordnung für Laboratoriumsversuche empfiehlt es sich, dieses Erhitzen durch eine mittels elektrischen Stroms zum Glühen gebrachte Metallz. B. eine Platinspirale vorzunehmen. Wenn man unter diesen Bedingungen bei einem Druck von 20—30 mm arbeitet, so verwandelt sich das Dipenten in der Hauptsache in Isopren. Erniedrigt man den Druck noch stärker, bis auf 2—3 mm, so steigt die Ausbeute noch weiter. So wurden gleich bei den ersten Versuchen Ausbeuten von ca. 60 % erhalten³⁾.

Das erhaltene Isopren ist zum Unterschied von dem nach dem früheren Verfahren hergestellten Präparat⁴⁾ fast rein; es enthält nur

¹⁾ B. 44, 521 [1911].

²⁾ Tilden, Soc. 46, 417. M. Mokiewski, C. 1899, I, 589. Über die Zersetzung des Terpentins bei höherer Temperatur vergl. ferner Schulz, B. 10, 113 [1877].

³⁾ Dieses Verfahren wurde am 3. September 1910 zum Patent angemeldet.

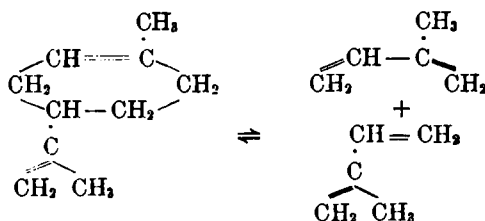
⁴⁾ Nach Mokiewskis Versuchen enthielt dieses Isopren fast 50 % Trimethyläthylen.

geringe Mengen Trimethyl-äthylen, wie durch Überführung in das Isoprendibromid, sowie durch seine Umwandlung in Kautschuk festgestellt wurde. Als Nebenprodukt treten bei der Zersetzung des Limonens resp. Dipentens in geringer Menge gasförmige Bestandteile auf, wie Äthylen- und Acetylenkohlenwasserstoffe, die durch Überführen in Dibromide charakterisiert wurden, ferner flüssige Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich zwischen 100 und 150° sieden. Höher siedende Kohlenwasserstoffe, die bei dem Tildenschen Verfahren die Hauptmenge der Reaktionsprodukte darstellen, treten bei der neuen Versuchsanordnung kaum auf.

Viel geringer werden bei obiger Arbeitsweise die Ausbeuten, wenn man statt Limonen resp. Dipenten Terpentindämpfe zersetzt, obwohl sie sich höher stellen, als bei der früheren Arbeitsweise. Zur Erzielung einer guten Isopren-Ausbeute ist es also nötig, daß tunlichst reines Limonen resp. Dipenten zur Verwendung gelangt, denn bei den Isomeren des Dipentens, dem Terpinolen und Terpinen, ist die Spaltung zu Isopren nicht glatt möglich¹⁾; es lassen sich auch Camphen und Pinen nicht oder nur mit wenig günstiger Ausbeute zu Isopren zersetzen.

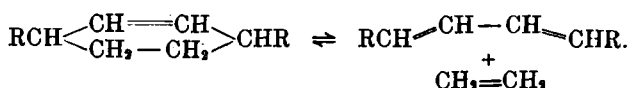
Diese Methode erscheint deshalb auch geeignet, die Terpenkohlenwasserstoffe von einander zu unterscheiden, und zwar gerade das schwer zu charakterisierende Terpinolen und Terpinen von Dipenten und Limonen.

Sucht man für die auffallende Tatsache die Erklärung, warum sich gerade bei Dipenten die Spaltung so glatt durchführen läßt, so dürfte eine solche in folgender Betrachtung liegen. Gerade so, wie ein Vierring aus zwei ungesättigten Verbindungen sich bilden und in zwei solche zerfallen kann, so läßt sich die Zersetzung des Dipentens als Zerfall eines Sechsrings in zwei Körper mit konjugierter Doppelbindung auffassen. Die Dipentenringbildung aus 2 Molekülen Isopren wäre dann der Bildung eines Cyclobutanringes zur Seite zu stellen:

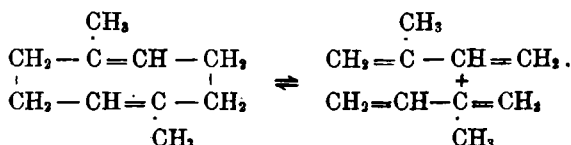


¹⁾ Natürlich besteht die Möglichkeit, daß sich diese Kohlenwasserstoffe in der Wärme in Dipenten umlagern und sich so in Isopren zersetzen.

Vielleicht gelingt es hiernach, Sechsringe folgender Konstitution in nachstehender Weise zu zersetzen:

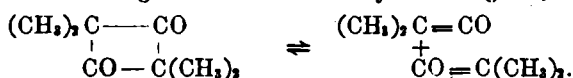


Schließlich könnte man die gemachten Erfahrungen auch auf die Bildung und Spaltung von Achtringen¹⁾ übertragen und die Bildung von Isopren aus Dimethylcyclooctadien, ebenso wie seine Polymerisation zu diesem Ring folgendermaßen formulieren:



Ferner könnte die Bildung von Dianthracen aus Anthracen und seine Zersetzung in diesen Körper auf einer analogen Schließung und Spaltung eines Achtringes beruhen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das zur Isopren-Darstellung angewandte Spaltungsverfahren sich auch auf andere Fälle vorteilhaft übertragen läßt. So kann z. B. das recht beständige Tetramethyldiketo-cyclobutan durch Überleiten seiner verdünnten Dämpfe über eine durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachte Platinspirale so glatt in Dimethylketen übergeführt werden, daß sich diese Methode zur Darstellung von reinem Dimethylketen eignet²⁾:



Über diese Versuche sowie über die Darstellung von Isopren und die Untersuchung der Terpenkohlenwasserstoffe soll später ausführlich berichtet werden.

¹⁾ Harries, B. 38, 1195. Allerdings werden von Sam. Shrowder Pickles, Soc. 1910, 1085, Gründe dagegen geltend gemacht, daß Kautschuk ein Polymeres des Dimethylcyclooctadiens darstellt.

²⁾ Nach Versuchen von Hrn. Dipl.-Ing. J. Mayer.