

383. Ossian Aschan: Über zwei Homologe des Diprens.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1924.)

In einer soeben publizierten Abhandlung¹⁾ habe ich über ein neues, Dipren genanntes Terpen berichtet, das aus Isopren beim 10-jährigem Aufbewahren in zugeschmolzenem Glasgefäß, sowie im Dunkeln und bei der Temperatur des Laboratoriums entstanden war. Für Dipren war die monocyclische Struktur (auch aus theoretischen Gründen) wahrscheinlich, da es bei 171–172° siedet und, mit 2 Molen feuchtem Chlorwasserstoff nach Wallach behandelt, ein Dihydrochlorid vom Schmp. 51–52° liefert. Dieses ist weder mit Terpinen-Dihydrochlorid noch mit Dipenten-Dihydrochlorid identisch. Daß fernerhin das Dipren auch mit dem Carvestren ungleich ist, dessen Dihydrochlorid bei 52.5° schmilzt²⁾, konnte ebenfalls als wahrscheinlich hingestellt werden³⁾.

Da mir für die erste Feststellung der Eigenschaften des Diprens nur ca. 7 g zur Verfügung standen, so wäre eine eingehendere Untersuchung dieses Terpens für längere Zeit nicht möglich gewesen — über seine Konstitution konnte nur eine durch keine Experimente gestützte Ansicht geäußert werden —, wenn nicht eine neue Quelle für seine Gewinnung aufzufinden war. Ich war deshalb sehr erfreut, als sich eine von mir vermutete Möglichkeit bestätigte, nämlich daß der Körper vielleicht, wenn auch etwa in spärlicher Ausbeute, bei der technischen Darstellung des Isopren-Kautschuks entstehen könnte, die ebenfalls bei recht mäßiger Temperatur erfolgt. Eine Anfrage bei Hrn. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. C. Duisberg in Leverkusen hatte zur Folge, daß das wissenschaftliche Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. mir vor kurzem 100 g eines vor etwa 6–8 Jahren bei der Bereitung von Kautschuk aus Isopren isolierten, unter 100° entstandenen Präparates mit größter Gefälligkeit zur Verfügung stellte. Außerdem erhielt ich daneben nicht unbedeutende Mengen zweier weiterer dimerer Präparate, die auch in der Fabrik vor Jahren bei der Kondensation von Butadien bzw. β, γ -Dimethyl-butadien erhalten worden waren. Für diese große Liberalität möchte ich auch hier meinen wärmsten Dank aussprechen.

Es zeigte sich sofort, daß das erhaltene Isopren-Dimere, seinen physikalischen Eigenschaften nach, mit meinem Dipren identisch war, nur wurde das sofort nach der Reinigung und Destillation bestimmte spez. Gew. jetzt etwas niedriger als bei dem früheren Präparat gefunden (s. u.), weil dieses, das sich später als an der Luft leicht veränderlich gezeigt hatte, erst nach 2 Wochen nach der Reindarstellung auf diese Konstante untersucht worden war.

Die drei erhaltenen Kohlenwasserstoffe waren damals aus dem mitgebildeten Kautschuk mit Dampf angetrieben, aber nicht weiter untersucht

¹⁾ A. 439, 221 [1924]. ²⁾ Baeyer, B. 27, 3491 [1894].

³⁾ Daß kein Carvestren in dem hauptsächlich bei 171.5–173° siedenden Dipren vorliegt, wird schon aus dem ungleichen Siedepunkt wahrscheinlich, der nach Baeyer bei 178° liegt. Ferner ist der Geruch, wie schon loc. cit. angegeben, ganz eigenartig anhaftend und wenig zusprechend, während Carvestren schwach nach Dipenten riecht. Außerdem zeigt das reine Dipren die für Sylvestren charakteristische blaue Färbung nicht.

worden. Ihrer Synthese nach kann man sie wahrscheinlich, wenigstens den empirischen Formeln nach, als homologe Körper mit monocyclischem Kern und zwei Doppelbindungen auffassen. Dies hat sich in der Tat sowohl durch die Analyse wie Molekularrefraktion bestätigt, gemäß der folgenden Zusammenstellung, worin auch den beiden nunmehr hinzugekommenen Kohlenwasserstoffen besondere Namen beigelegt werden:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 1. Dimeres des Butadiens, | C_8H_{12} : Dibutadien. |
| 2. „ „ Isoprens, | $C_{10}H_{16}$: Dipren. |
| 3. „ „ Dimethyl-isoprens, | $C_{12}H_{20}$: Dimethyl-dipren. |

Ob sie auch denselben Ringkern enthalten und daher eine völlig analoge Struktur besitzen, bleibt noch festzustellen.

Nachstehend teile ich jedoch einiges über die bisher erhaltenen Resultate vorläufig mit, die sich auf die Siedepunkte sowohl bei gewöhnlichem wie bei vermindertem Druck, die spez. Gewichte, die Molrefraktionen und die Analysen beziehen. Die beiden Homologen des Diprens besitzen einen mit dem des letztgenannten ähnlichen Geruch. Bei dem Dibutadien ist er schärfer, beim Dimethyl-dipren weniger ausgesprochen als der des Diprens. Über die Derivate sowie den Abbau, der vielleicht zur Feststellung führen wird, wenn das Material ausreicht, wird demnächst berichtet.

Die drei Kohlenwasserstoffe sind der Reihe: $C_6H_8 \dots C_8H_{12} \dots C_{10}H_{16} \dots C_{12}H_{20}$ nach, Homologe des Dihydro-benzols. Die wirkliche, engere Homologie tritt natürlich erst hervor, nachdem festgestellt worden ist, daß sie den 6-Ring enthalten. Von Interesse wäre die künftige Feststellung, ob auch die durch die Striche angedeuteten, vorauszusehenden Zwischenglieder: C_7H_{10} , C_9H_{14} bzw. $C_{11}H_{18}$, durch gemischte Kondensation von Allen (das wohl, in geeigneter Weise allein kondensiert, Dihydro-benzol geben könnte) mit Divinyl, Divinyl mit Isopren, sowie Isopren mit β, γ -Dimethyl-isopren neben den eigentlichen, in dieser Mitteilung beschriebenen Dimeren dieser Ausgangskörper, von denen sie aber durch fraktionierte Destillation trennbar sein müßten, auftreten würden.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Hrn. Ilmari F. M. Krohn.)

1. Reinigung der Kohlenwasserstoffe.

Da die drei Präparate zu einigem Teil, das Dibutadien am wenigsten, verharzt waren, wurden sie mit Dampf unter Zusatz von wenig mit etwas Soda alkalisierten Wassers als leichtflüchtige, wasserhelle, bewegliche Flüssigkeiten sehr leicht übergetrieben. Die aufgehobene Schicht wurde mit Chlorcalcium getrocknet und zur Hälfte bei gewöhnlichem Druck über Natrium destilliert. Die Destillation der anderen Hälfte fand unter vermindertem Druck statt. In beiden Fällen wurden 2 bzw. 3 Fraktionen aufgenommen. Die kleinen Vorläufe nahm man auf, bis sich der Siedepunkt stabilisierte; sie gingen gewöhnlich innerhalb eines halben Grades über.

2. Dibutadien, C_8H_{12} .

Das Rohprodukt zeigte auf angefeuchtetem Lackmuspapier keine saure Reaktion. Es hatte sich beim 6—8-jährigem Aufbewahren nur wenig verändert, da aus 21 g bei der Wasserdampf-Destillation 20 g übergingen. Diese Menge wurde wie oben angegeben geteilt und destilliert.

a) Bei gewöhnlichem Druck (745 mm) wurden erhalten:

Vorlauf	I g	Sdp.	d_4^{20}	n	MR _D	
					gef.	ber. für $C_8H_{12} \sqrt{2}$
1. Fraktion	4.5 g	125.8—126.5 ⁰	0.8319	$n_D^{20.4} = 1.46218$	35.75	36.01
2. „	3.5 g	126.5—127 ⁰	0.8318	„ = 1.46228	35.76	36.01
3. „	1 g	127 —129 ⁰	— ⁴⁾	$n_D^{21} = 1.46297$	—	—
9 g Verlust etwa 1 g						

b) Unter vermindertem Druck (74 mm) siedete die zweite Hälfte (10 g) wie folgt:

Vorlauf	I g	Sdp.	d_4^{20}	n	MR _D	
					gef.	ber.
Hauptmenge	6.2 g	60—60.5 ⁰	0.8319	$n_D^{20} = 1.46238$	35.75	36.01
Nachlauf	0.7 g	—	—	—	—	—
7.2 g Verlust etwa 2.5 g.						

In den unter a) angegebenen Destillationsresultaten sind die Fraktionen 1 und 2 offenbar identisch. Folglich liegt der Siedepunkt des Dibutadiens unter 745 mm Druck bei 126—127⁰. Unter 74 mm Druck (Destillation b) wurde nur eine Hauptfraktion mit dem Sdp. 60—60.5⁰ erhalten. Nach der Bestimmung der Molrefraktion sowie der aus der untenstehenden Analyse hervorgehenden Zusammensetzung C_8H_{12} eines niederen Terpen-Homologen stellt Dibutadien einen monocyclischen Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen dar.

0.1975 g Subst.: 0.6430 g CO₂, 0.1968 g H₂O.

C_8H_{12} . Ber. C 88.81, H 11.19. Gef. C 88.79, H 11.07.

3. Dipren, $C_{10}H_{16}$.

Das von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. erhaltene dimere Isopren wurde auch einer Untersuchung bezüglich der physikalischen Konstanten unterzogen und analysiert, um seine Identität mit dem Dipren festzustellen, und dabei, wie oben bei den niederen Isomeren angegeben, behandelt. Aus 20 g des 6—8 Jahre alten Präparates wurden ca. 17 g gereinigtes Material erhalten, das halbiert destilliert wurde. Es wurde erhalten:

a) Bei gewöhnlichem Druck (752 mm):

Vorlauf	I g	Sdp.	d_4^{20}	n	MR _D	
					gef.	ber. für $C_{10}H_{16} \sqrt{2}$
1. Fraktion	4.8 g	171.5—173 ⁰	0.8481	$n_D^{23.4} = 1.49660$	44.92	45.25
2. „	1.1 g	173 —175 ⁰	nicht be- stimmbare	$n_D^{21.8} = 1.47104$	—	—
3. „	0.55 g	171 —176 ⁰		$n_D^{23} = 1.47134$		
7.05 g Verlust 1.2 g.						

b) Unter vermindertem Druck:

Vorlauf	I g	Druck	Sdp.	d_4^{20}	n	MR _D	
						gef.	ber.
1. Fraktion	5.0 g	16 mm	68.5—69 ⁰	0.8476	$n_D^{23.2} = 1.46946$	44.92	45.25
2. „	2.0 g	18 „	75—75.5 ^{0 5)}	0.8524	$n_D^{23.4} = 1.47045$	44.76	45.25
7.3 g Verlust 1.2 g							

⁴⁾ Wurde wegen der kleinen Menge nicht bestimmt.

⁵⁾ Diese Angabe dürfte nicht zutreffend sein.

0.2216 g Sbst.: 0.7160 g CO₂, 0.2311 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 88.24, H 11.76. Gef. C 88.11, H 11.60.

Wie hieraus ersichtlich, liegt auch in dem jetzt bearbeiteten Material Dipren vor, wie aus den Resultaten der Destillation bei gewöhnlichem Druck hervorgeht⁶⁾. Das spez. Gewicht liegt, wie schon hervorgehoben, niedriger als bei meinem früheren Präparate, das bei der Bestimmung schon etwas verharzt bzw. oxydiert war. Der Geruch ist ferner völlig derselbe, wenn es auch hier, besonders in dem im Vakuum destillierten Präparat, bei der frisch fraktionierten Substanz⁷⁾ vielleicht nicht so stark hervortritt.

Von erheblichem Interesse ist nun die Tatsache, daß für die für die Molrefraktion erhaltenen Zahlen, die für die konstant siedenden größten Fraktionen sowohl bei gewöhnlichem wie unter vermindertem Druck erhalten wurden, übereinstimmend auf das Vorliegen eines monocyclischen Terpens mit zwei Doppelbindungen in dem Dipren sicher hinweisen, wie dies in der ersten Publikation vorausgesetzt wurde. Ein weiteres Eingehen auf die Konstitution ist vorläufig nicht angemessen.

4. Dimethyl-dipren, C₁₂H₂₀.

Auch für dieses Homologe des Diprens sind nur die gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften festgestellt worden. Das erhaltene Präparat war etwa gleich viel verharzt wie das Dipren desselben Ursprungs. 20 g ergaben bei der Dampf-Destillation 17.5 g, die wie vorher in zwei Portionen destilliert wurde.

a) Destillation bei gewöhnlichem Druck (758 mm):

		Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
					gef.	ber. für C ₁₂ H ₂₀ ¹²
Vorlauf	0.5 g	—	—	—		
Hauptmenge	7.0 g	200.5—201.3°	0.8535	$n_D^{20} = 1.47915$	54.56	54.4
7.5 g Verlust 1.2 g						

b) Destillation unter vermindertem Druck (12 mm):

		Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	MD _D	
					gef.	ber.
Vorlauf	1.0 g	—	—	—		
Hauptmenge	7.0 g	87.8—88.3°	0.8535	$n_D^{20} = 1.47915$	54.5	54.4
8.0 g Verlust 0.7 g						

0.2188 g Sbst.: 0.7022 g CO₂, 0.2386 g H₂O.

C₁₂H₂₀. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.54, H 12.12.

Auch in dem dimeren β, γ-Dimethyl-dipren liegt also ein Homologes von terpen-artiger Zusammensetzung von der Formel C₁₂H₂₀ vor. Dieses Dimethyl-dipren hat, der Molrefraktion nach, eine monocyclische Struktur mit zwei Doppelbindungen. Der Siedepunkt liegt unter Normaldruck bei 200.5—201.5°, unter 12 mm bei 88—88.5°, die Dichte $d^{20} = 0.8535$.

⁶⁾ vergl. hierüber A. 439, 223, 229 [1924].

⁷⁾ vergl. ebenda, S. 225.