

ein festes, grünstichig gelbes Produkt. Aus Ligroin 0.4 g reines Produkt, gelbe Prismen vom Schmp. 126—127°, spielend löslich in wäßrigem Alkali. Auf Zusatz von Ferricyankalium fiel in der alkalischen Lösung kein Niederschlag. Durch nochmalige Vakuum-Destillation des nach Verdampfen des zum Anreiben benutzten Petroläthers hinterbleibenden Öles erhielt man noch 0.1 g des gelben Produktes. Nach der Elementaranalyse berechnet sich die atomistische Formel $C_{10}H_{10}O_2S$. Der nicht erstarrende Anteil löste sich in Alkali mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von Ferricyankalium ein käsiger Niederschlag, der roh bei 160°, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol — zu weiterer Reinigung reichte die Menge nicht — bei 182° schmolz und in Mischung mit dem bei 199° schmelzenden Produkt keine Depression des Schmelzpunktes ergab.

o-[ω-Brom-aceto]-p-kresol-methyläther: Farblose Nadeln aus Ligroin. Schmp. 74—75°.

0.1090 g Subst.: 0.0848 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2Br$. Ber. Br 32.9. Gef. Br 33.1.

Marburg, Chem. Institut d. Universität.

195. N. D. Zelinsky und K. P. Lawrowsky: Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls (II. Mitteil.)¹⁾.

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

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

In vorliegender Mitteilung soll auf die chemische Beschaffenheit der durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Cholesterin gewonnenen Kohlenwasserstoffe eingegangen werden. 655 g Cholesterin ergaben uns 405 g eines öligen, dem Erdöl ganz ähnlichen Produktes, das unter Abkühlung bei 0° aufgefangen wurde. Spez. Gew. des Öls $d_4^{20} = 0.8539$. Mit Wasserdampf wurden daraus ca. 190 g abgetrieben, wobei sich gasförmige Kohlenwasserstoffe bemerkbar machten, die in dem Öl in gelöstem Zustande vorhanden waren. Das gewonnene leichte Öl wurde mit konz. Schwefelsäure behandelt, die sich hierbei nur schwach färbte. Das gut gewaschene und getrocknete, leichte Öl wurde in 2 Fraktionen geteilt: Sdp. 35—150° (120 g) und Sdp. 150—250° (63 g). Zur Feststellung der chemischen Natur der in diesem Öl enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurden die einzelnen Fraktionen desselben der Dehydrogenisations-Katalyse unterworfen.

Die Fraktion 119—125° (12 g) mit $n^{17} = 1.4166$, schied im Kontakt mit Pt-Kohle bei 300° reichlich Wasserstoff aus, wobei das aufgefangene Katalysat eine auffallend starke Erhöhung des Brechungsindex aufwies: $n^{17} = 1.4322$. Es genügte einmaliges Überleiten über den Katalysator, um die Fraktion völlig zu dehydrogenisieren. Das Resultat war eine Anreicherung an aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sich mittels rauchender Schwefelsäure (7%) entfernen ließen; hierbei wurden 26% des gewonnenen Katalysats von der Säure aufgenommen. Die ungelöst gebliebenen Kohlenwasserstoffe

¹⁾ I. Mitteil.: B. 60, 1793 [1927].

wurden nach dem Waschen und Trocknen über Natrium destilliert: Sdp. 113—124°; $n^{16} = 1.4063$; $d_4^{16} = 0.7263$.

0.1155 g Sbst.: 0.3554 g CO₂, 0.1634 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79. Gef. C 83.95, H 15.83.

Aus der Analyse erhellt, daß die von der rauchenden Schwefelsäure nicht aufgenommenen Kohlenwasserstoffe aus isomeren Octanen bestehen. Vor der Dehydrogenisation bestand die Fraktion 119—125° aus einem Gemisch von hexahydro-aromatischen und paraffinischen Formen.

Fraktion 125—140° (22 g): $n^{18} = 1.4226$; die dehydrogenisierende Katalyse unter den beschriebenen Bedingungen ergab ein Kondensat von aromatischem Geruch und $n^{18} = 1.4416$; das Kondensat wurde nochmals übergeleitet, wobei schon keine Wasserstoff-Entwicklung mehr stattfand ($n^{18} = 1.4418$). Nach Beseitigung der entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels rauchender Schwefelsäure (7%), die 30.5% aufnahm, wurde der Rückstand über Natrium destilliert; hierbei blieb die Siedetemperatur unverändert 125—140°, während der Brechungsindex bedeutend geringer wurde ($n^{19} = 1.4128$; $d_4^{16} = 0.7408$).

0.1599 g Sbst.: 0.4961 g CO₂, 0.2172 g H₂O. — Gef. C 84.64, H 15.20.

Aus der Analyse ersieht man, daß nach der Entfernung der hexahydro-aromatischen Formen der Rückstand vorwiegend aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit einer geringen Beimengung von alicyclischen Formen besteht.

Fraktion 140—150°: $n^{17} = 1.4332$; nach der Dehydrogenisations-Katalyse war $n^{18} = 1.4471$. Bei der Behandlung des Katalysats mit Schwefelsäure, wie angegeben, wurden 34% aufgenommen, wobei in diesem Fall die Säure eine merkliche Erwärmung erlitt; die im Rückstand gebliebenen Kohlenwasserstoffe destillierten von 140—150°; ihr n^{19} war = 1.4196.

0.2209 g Sbst.: 0.6828 g CO₂, 0.2967 g H₂O.

C₁₀H₂₂. Ber. C 84.40, H 15.60. Gef. C 84.56, H 15.07.

Somit sind auch in dieser Fraktion Paraffin-Kohlenwasserstoffe (Dekan und Nonan) vorherrschend.

Die Fraktion 154—165° wurde zur Prüfung auf einen Gehalt an ungesättigten Formen, ohne Rücksicht darauf, daß sie früher im Gemisch mit den übrigen leicht siedenden Kohlenwasserstoffen mit Schwefelsäure ($d = 1.84$) behandelt worden war, der Hydrogenisierung in Gegenwart von Pd-Kohle unterworfen. Nach 2-maligem Überleiten über den Katalysator bei 170° sank die Refraktion von 1.4407 bis auf $n^{18} = 1.4358$. Die Fraktion enthielt somit in geringer Menge ungesättigte Formen. Aber nach der Dehydrogenisation bei 300° über derselben Pd-Kohle entstand unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung ein Kondensat mit $n^{17} = 1.4602$; der Geruch des Kondensats wurde scharf aromatisch. Beim Ausschütteln mit rauchender Schwefelsäure (7%) wurden 31% aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgenommen; der Rückstand siedete von 152—162° bei $n^{17} = 1.4374$ und $d_4^{17} = 0.7989$; die Analyse ergab:

0.2119 g Sbst.: 0.6677 g CO₂, 0.2670 g H₂O.

C_nH_{2n}. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.94, H 14.10.

Dieser Teil besteht hauptsächlich aus solchen alicyclischen Kohlenwasserstoffen, die keine Cyclohexan-Derivate sind.

Die Fraktion 170—190° erlitt bei der Hydrogenisation ein geringes Sinken der Refraktion von $n^{16} = 1.4528$ bis auf $n^{16} = 1.4488$, wobei der Geruch milder und angenehmer wurde und stark an reine Erdöl-Kohlenwasserstoffe erinnerte. Die Dehydrogenisation verlief unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung, und die Refraktion des Kondensats stieg schon beim ersten Überleiten über den Katalysator bis auf $n^{17} = 1.4707$, wonach sie konstant wurde, und zwar bei $n^{17} = 1.4725$. Bei der Behandlung des Kondensats mit rauchender Schwefelsäure wurden 35 % aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgenommen. Bei der Destillation über Natrium gingen die restlichen Kohlenwasserstoffe bei 170—190° über, wobei $n^{19} = 1.4488$ und $d_4^{17} = 0.8148$ war.

0.1568 g Sbst.: 0.4945 g CO₂, 0.1917 g H₂O. — Gef. C 86.01, H 13.62.

Fraktion 190—210°: Vor der Hydrogenisation war die Refraktion $n^{16} = 1.4640$. Bei der Hydrogenisation trat geringes Sinken bis auf $n^{18} = 1.4600$ ein. Nach 3-maligem Überleiten über den Katalysator bei 300° wurde bei der Dehydrogenisation ein Kondensat erhalten, das $n^{18} = 1.4896$ und deutlichen aromatischen Geruch aufwies. Rauchende Schwefelsäure (7 %) absorbierte auch in diesem Fall 35 % aromatischer Kohlenwasserstoffe; der Rückstand siedete bei 200—214°, sein n^{19} war = 1.4621.

0.2303 g Sbst.: 0.7340 g CO₂, 0.2650 g H₂O. — Gef. C 86.92, H 12.88.

Hier weist die Analyse auf die Gegenwart von polycyclischen Grenzkohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} hin, die keine Cyclohexan-Derivate sind; der analysierte Kohlenwasserstoff steht in seinen Eigenschaften und dem Geruch nach den Erdöl-Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung C₁₂H₂₂ sehr nahe.

Die Resultate dieser und der vorausgegangenen Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen, daß das von uns aus Cholesterin dargestellte künstliche Erdöl ein kompliziertes Gemisch von Kohlenwasserstoffen darstellt, das nur sehr geringe Mengen aromatischer Formen enthält; das Gemisch besteht zur Hauptsache aus Paraffinen und Cycloparaffinen; unter letzteren herrschen Derivate des Cyclohexans vor. Sie lassen sich leicht dehydrogenisieren, und nach Entfernung der entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe bildet der Rückstand der untersuchten Fraktionen entweder ausschließlich Formen der Zusammensetzung C_nH_{n+2} oder Gemische von diesen mit Cycloparaffinen (Naphthenen), die keinen hexahydro-aromatischen Charakter haben.

N. D. Zelinsky: Anhang.

Meine erste Mitteilung²⁾ über dieses Thema gab Steinkopf³⁾ zu einer Bemerkung in diesen „Berichten“ Veranlassung. Bezüglich seiner Arbeit „Über die Kontakt-Zersetzung des Cholesterins“⁴⁾ glaubt Steinkopf, daß er „fast zu den gleichen Ergebnissen“ gekommen sei, und daß er deshalb das Recht auf eine „Prioritäts-Reklamation“ habe, ungeachtet dessen, daß er das Hauptresultat seiner Arbeit in den aus Cholesterin bei längerem Erwärmen im Kontakt mit Kieselgur entstandenen flüssigen Cholesterylenen sieht, die jedoch die optische Aktivität des natürlichen Erdöls nicht verursachen können, da dies nur ein gesättigter Cholesterin-Kohlenwasserstoff⁵⁾ zu tun

²⁾ B. 60, 1793 [1927].

³⁾ B. 60, 2609 [1927].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 100, 65 [1910].

⁵⁾ vergl. Molinari und Fenaroli; B. 41, 3704 [1908]; Marcusson, Chem.-Ztg. 87, 550 [1913].

vermag. Was ferner die übrigen gasförmigen und ölig-flüssigen Zersetzungsprodukte anbetrifft, so war deren Menge so unbedeutend, daß Steinkopf nicht imstande war, sie näher zu untersuchen.

Ich glaube deshalb nicht, daß man von meiner Arbeit, die ein völlig anderes, und zwar ein ganz bestimmtes, Resultat ergab, und bei der ich mich außerdem auch ganz anderer Arbeitsmethoden als Steinkopf bediente, behaupten kann, daß sie nur eine Bestätigung seiner Arbeit darstellt. Ich bleibe nach wie vor der Ansicht, daß die Zersetzung des Cholesterins durch AlCl_3 nicht nur beweist, daß die Zerfallsprodukte des Cholesterins die optische Aktivität des von mir dargestellten künstlichen Erdöls verursachen, sondern daß auch das Cholesterin selbst, als eine in der Natur so verbreitete Substanz, in den erdöl-bildenden Prozessen die Rolle einer der Muttersubstanzen spielen dürfte.

**196. Hugo Weil, Eugen Sapper, E. Krämer¹⁾, Karl Klöter²⁾
und Hans Selberg³⁾:
Über Diamino-triphenylmethan und Ähnliches.**

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 7. Mai 1928.)

Das von O. Fischer⁴⁾ zuerst aufgefundene Diamino-triphenylmethan ist im Laufe der folgenden 25 Jahre wiederholt nach verschiedenen Methoden dargestellt worden⁵⁾, die alle daran leiden, daß die reine Base nur mit Umständlichkeiten erhalten werden kann, und daß die Ausbeuten, soweit sie angegeben sind, geringfügig waren. Zuletzt haben sich v. Baeyer und Villiger⁶⁾ mit dessen Darstellung beschäftigt; sie reinigten die Base auf dem Umwege über die Acetylverbindung. Die Ausbeute an letzterer wird mit 45% d. Th. und deren Schmp. mit 233—234° angegeben.

Die bisher beschriebenen Methoden haben den Fehler, daß die Menge des Anilin-Chlorhydrates viel zu groß ist. Wie wir beobachten konnten, findet dabei eine Phenylierung des primär gebildeten Diamino-triphenylmethans statt, die der Bildung von Diphenylamin aus Anilin analog ist. Sobald man die Menge des Chlorhydrates erheblich verringert, verschwinden die beiden Übelstände, man erhält dann nicht nur vortreffliche Ausbeuten, sondern das Produkt erscheint schon nach ca. $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 130—140° beim Erkalten in Form schöner, großer Krystalle, die die Masse zu einem Brei erstarren machen, die aber nicht die Methan-Base selbst, sondern deren Anilin-Verbindung darstellen und 1 Mol. Krystall-Anilin enthalten.

Nach Werner⁷⁾ soll auch Triphenyl-methan selbst aus Anilin mit 1 Mol. Base krystallisieren, ebenso mit *o*-Toluidin. Da diese Angabe für unsere folgenden Ableitungen

¹⁾ Dissertat. E. Krämer, Erlangen 1923.

²⁾ Dissertat. K. Klöter, Gießen 1924.

³⁾ Dissertat. Hans Selberg, Gießen 1925.

⁴⁾ B. **12**, 1693 [1879], **13**, 665 [1880], **15**, 676 [1882]; A. **206**, 147.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 247; B. **13**, 334 [1885].

⁶⁾ B. **37**, 2860 [1904].

⁷⁾ B. **39**, 1289 [1906].