

69. S. Nametkin und L. Abakumowskaja:
Über einen neuen Reaktions-Typus ungesättigter Kohlenwasser-
stoffe mit Schwefelsäure, I. Mitteil: Cyclohexen und Schwefelsäure.

[Aus d. Staatl. Institut für Naphtha-Forschung, Moskau.]
 (Eingegangen am 12. Dezember 1932.)

In seinen klassischen Untersuchungen über die Wirkung der Schwefelsäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe hat A. M. Butlerow¹⁾ gezeigt, daß eine der Richtungen, welche diese Reaktion nimmt, zur Bildung von ungesättigten Polymeren führt; so geht das Isobutylen bei der Einwirkung von Schwefelsäure in das Di- und Tri-isobutylen über. Der ungesättigte Charakter dieser Polymeren ist nicht nur durch die Analyse und Molekularrefraktion bewiesen: daß das Di-isobutylen ungesättigt ist, geht schon durch sein Verhalten gegen Permanganat (Butlerow²⁾, G. Wagner³⁾) und Benzoyl-hydroperoxyd (Prileshajew⁴⁾) hervor.

In der neuen Erdöl-Literatur finden sich nun Angaben, daß die Schwefelsäure auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch in einer anderen Richtung wirken kann, und zwar zum Entstehen polymerer Formen von gesättigtem Charakter führt. So haben Ormandy und Craven⁵⁾ bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf verschiedene Äthylene die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet, die aber nicht identifiziert worden sind.

Wir haben die Wirkung der Schwefelsäure am Beispiel des Cyclohexens näher untersucht: Zu einer mit Eiswasser abgekühlten Schwefelsäure (3 Vol., spez. Gew. 1.84) wurde unter kräftigem Rühren Cyclohexen (1 Vol.) zugetropft (je 1 Tropfen innerhalb 6—7 Sek.); die Temperatur des Gemisches wurde bei 2—5° gehalten. Es wurde dabei keine Entwicklung von schwefliger Säure beobachtet. Als nach dem Zufügen des Kohlenwasserstoffes zentrifugiert wurde, trennte sich die Flüssigkeit schnell in 2 Schichten: unten befand sich die saure, oben die ölige Schicht. Die Ausbeute an Öl, auf das für die Reaktion in Arbeit genommene Cyclohexen berechnet, betrug 37%; nach wiederholter Fraktionierung des Öles wurden drei Fraktionen erhalten: I: 216—219⁰/739 mm; II: 145—147⁰/1.5—2 mm; III: 200—203⁰/1.5 bis 2 mm. Als Rückstand hinterblieb ein harzartiges Produkt, das bis jetzt noch nicht untersucht ist.

I) Die Fraktion vom Sdp.₇₃₉ 216—219⁰ war ein leicht bewegliches Öl, das den Geruch eines gut gereinigten Petroleums besaß. Es erstarrte noch nicht bei —18°, reagierte weder mit einer Jodlösung (nach Hanus), noch mit dem Benzoyl-hydroperoxyd.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **5**, 187, 302 [1873], **8**, 279, 351 [1876], **9**, 38 [1877], **11**, 197 [1879], **14**, 199 [1882]; vergl. auch die zahlreichen späteren Untersuchungen auf diesem Gebiete von Bauer, Berthelot, Erlenmeyer sen., Eltekow, Kondakow, Lebedew u. a.

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 199 [1887]. ³⁾ B. **21**, 1236 [1888].

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1404 [1910].

⁵⁾ Journ. Inst. Petr. Technologists **13**, Nr. 65, 844 [1927]; vergl. auch Tarassow u. Popowa, Nephthjanoe Chosiajstwo **18**, Nr. 2, 260 [1930], Nr. 6, 992 [1930] (Russ.).

$d_4^{20} = 0.8790$, $n_D^{20} = 1.4740$; Mol.-Refrakt.: Ber. für $C_{12}H_{22}$ MR = 53.22, gef. MR = 53.13. — Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch bestimmt. 0.1794 g Sbst. in 27.28 g Benzol ($k = 51.2$): $\Delta T = 0.204$. — 0.2754 g Sbst. in 30.34 g Benzol: $\Delta T = 0.281$.
 $C_{12}H_{22}$. Ber. M.-G. 166, gef. 165, 165.

0.1531 g Sbst.: 0.4854 g CO_2 , 0.1833 g H_2O . — 0.1603 g Sbst.: 0.5095 g CO_2 , 0.1918 g H_2O .

$C_{12}H_{22}$. Ber. C 86.66, H 13.34. Gef. C 86.47, 86.68, H 13.40, 13.39.

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cyclohexen entsteht mithin ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$, der ein Dimeres des Cyclohexens ist, jedoch 2 Wasserstoffatome mehr enthält. Zur Aufklärung der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs reichen die bisher erhaltenen Versuchs-Ergebnisse noch nicht aus; auch in der Literatur ist kein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ erwähnt, der seinen Eigenschaften nach dem von uns beschriebenen ähnlich wäre. Dehydrogenisations-Versuche haben ebenfalls keine genügenden Hinweise bezüglich der Konstitution gegeben. Sie wurden von uns nach N. D. Zelinsky in Gegenwart eines gemischten Katalysators (Nickel-Aluminiumoxyd) bei 300—310° ausgeführt. Die Wasserstoff-Entwicklung war sehr gering. Die Untersuchung des Katalysats zeigte vor allem, daß er eine kleine Menge Naphthalin enthielt, welches durch Ausfrieren abgeschieden und durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde. Der größere Teil des Katalysats (Sdp.₇₃₈ 215—220°, $d_4^{20} = 0.9025$, $n_D^{20} = 1.5026$) erstarrte beim Abkühlen nicht.

Beim Versuch, die Zusammensetzung des Katalysats mit Hilfe von Pikrinsäure zu ermitteln, gelang es zwar ein Pikrat zu erhalten, aber nur in sehr kleiner Menge. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther ballte es sich bei 96° zusammen und schmolz dann bei 116—118°. Im Schmelzpunkt und Aussehen ist dieses Produkt den Pikraten des β -Methyl-naphthalins (orange gelbe Nadeln, Schmp. 116—117°) und eines der Dimethyl-naphthaline (orange Prismen, Schmp. 118—119°⁶) ähnlich.

Die Fraktion 216—219° besteht mithin in der Hauptmenge aus einem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$, der nicht normal dehydrogenisiert werden kann. Man darf also schon jetzt behaupten, daß die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Cyclohexen eine tiefgreifende Isomerisation des 6-gliedrigen Ausgangs-Ringes zur Folge hat.

II) Fraktion vom Sdp._{1.5-2} 145—147°: Farbloses, fast geruchloses Öl.

$d_4^{20} = 0.9236$, $n_D^{20} = 1.4967$; Mol.-Refrakt.: Ber. für $C_{18}H_{32}$ MR = 78.72, gef. MR = 78.62. — 0.2374 g Sbst. in 26.35 g Benzol: $\Delta T = 0.182$. — 0.1722 g Sbst. in 25.94 g Benzol: $\Delta T = 0.134$.

$C_{18}H_{32}$. Ber. M.-G. 248, gef. 253, 254.

0.1733 g Sbst.: 0.5524 g CO_2 , 0.2037 g H_2O . — 0.1866 g Sbst.: 0.5951 g CO_2 , 0.2160 g H_2O .

$C_{18}H_{32}$. Ber. C 87.01, H 12.99. Gef. C 86.93, 86.98, H 13.15, 12.95.

Auch dieser Kohlenwasserstoff reagierte weder mit einer Jodlösung nach Hanus, noch mit Benzoyl-hydroperoxyd. Das zweite, bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cyclohexen entstandene Produkt ist also ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$, ein Trimeres des Cyclohexens, das aber ebenfalls um 2 Wasserstoff-Atome reicher ist als das gewöhnliche Trimere. Die chemische Konstitution auch dieses Kohlenwasserstoffes ließ sich nicht feststellen.

⁶) Beilstein, Bd. VI, 272 [1923].

III) Die Fraktion vom Sdp._{1,5-2} 200—203° ging ziemlich gleichmäßig als farbloses, dickes Öl über, das bei Zimmer-Temperatur fast gar nicht und auch bei 50° nur sehr wenig beweglich war.

$d_4^{20} = 0.9581$, $n_D^{20} = 1.5140$; Mol.-Refrakt.: Ber. für $C_{24}H_{40}$ MR = 103.76, gef. MR = 103.17. — 0.3306 g Sbst. in 25.46 g Benzol: $\Delta T = 0.202$. — 0.2934 g Sbst. in 26.42 g Benzol: $\Delta T = 0.175$.

Für $C_{24}H_{40}$ ber. M.-G. 328, gef. 330, 326.

0.1566 g Sbst.: 0.5057 g CO_2 , 0.1682 g H_2O . — 0.1395 g Sbst.: 0.4469 g CO_2 , 0.1560 g H_2O .

$C_{24}H_{40}$. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.37, 88.07, H 12.51, 12.01.

Die Jodzahl des Kohlenwasserstoffes nach Hanus ist 76, was der Formel $C_{24}H_{40}$ mit einer Doppelbindung entspricht.

Das dritte Produkt der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cyclohexen ist demnach ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}$, d. h. ein Tetrameres des Cyclohexens.

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cyclohexen entstehen mithin Kohlenwasserstoffe von zweierlei Art: gesättigte und ungesättigte. Das größte Interesse hinsichtlich ihres Verlaufs bietet gewiß die erste Richtung dieser Reaktion, und ein gewisser Parallelismus zwischen ihr und der von Butlerow untersuchten Reaktionsfolge ist nicht zu verkennen: In beiden Fällen ist die Bildung polymerer Formen festzustellen, die in unserem Falle gleichzeitig reduziert werden. Merkwürdig ist, daß diese Reduktion unter dem Einfluß von Schwefelsäure verläuft, die gewöhnlich nur oxydierend wirkt. Eine Erklärung dieses Widerspruchs muß man, so scheint es uns, in der Zusammensetzung der sauren Reaktionsschicht suchen: bei der Verdünnung dieser Schicht mit Wasser scheidet sich ein stark ungesättigtes, öliges Produkt ab (Jodzahl 188—189), welches sich bei längerem Stehen in eine dunkelbraune, asphalt-artige Masse verwandelt. Vielleicht sind es gerade diese Produkte, auf deren Kosten die Reduktion stattfindet, die zur Bildung gesättigter Polymerer führt, so daß wir hier eine neue, eigenartige Reaktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe vor uns haben.

70. K. H. Slotta und R. Behnisch: Zur Alkylierung von Hydro-cuprein.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 20. Januar 1933.)

Die Versuche, aus Chinin (I, R = CH_3) Stoffe mit gesteigerter oder veränderter chemotherapeutischer Wirkung zu gewinnen, haben kurz vor dem Kriege zur Darstellung der höheren Alkyläther des Hydro-cupreins (II, R = H) geführt. Vor allem Optochin (II, R = C_2H_5), Eucupin (II, R = C_5H_{11} (*iso*)) und Vuzin (II, R = *i*- C_8H_{17}) erweckten Interesse¹⁾, da jede dieser Basen eine ausgesprochene Wirkung gegen bestimmte Bakterien besitzt.



¹⁾ s. dazu auch Franz. Pat. 678350 [1930] (C. 1930, I 3697); Amer. Pat. 1776010 [1930] (C. 1931, I 970).