

136. Nikolaus Turkiewicz: Synthesen ein-, zwei- und dreikerniger Kohlenwasserstoffe mit 22 C-Atomen.

(Eingegangen aus Litzmannstadt, Warthegau*), am 2. Juli 1940.)

Im Rahmen einer Untersuchung über die Eigenschaften von Schmierölen wurden sieben neue ein-, zwei- und dreikernige Kohlenwasserstoffe mit je 22 C-Atomen im Molekül dargestellt. Nachdem sowohl das *p*-Cymol als auch das Naphthalin und dessen Alkylderivate als Bestandteile natürlicher Erdöle erkannt worden sind, wäre zu erwarten, daß auch in den höheren Erdölfractionen Derivate dieser Kohlenwasserstoffe bzw. ihrer Hydrierungsprodukte vorkommen. Von den drei erhaltenen einkernigen Kohlenwasserstoffen enthalten zwei einen Perhydrocymolring, einer einen Cymolring. Von den drei zweikernigen Kohlenwasserstoffen enthält der eine Dekalinring, der zweite zwei Cymolringe, der dritte zwei Perhydrocymolringe. Der dreikernige Kohlenwasserstoff ist aus einem Dekalin- und einem Perhydrocymolring aufgebaut. Sämtliche Seitenketten sind im Falle der Dekalinringe in α , im Falle der Cymol- bzw. Perhydrocymolringe in der der Methylgruppe benachbarten 2-Stellung gelegen.

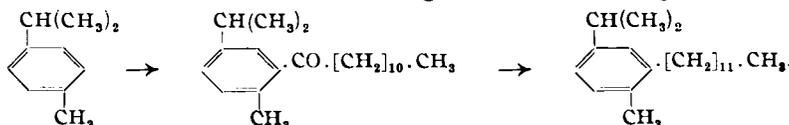
Als Ausgangsmaterial zur Synthese der neuen Kohlenwasserstoffe dienten Cymol und α -Brom-naphthalin. In den Cymolkern wurden aliphatische Seitenketten mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion durch Säurechloride in Gegenwart von Aluminiumchlorid sowie nach der Reaktion von G. Blanc¹⁾ durch Einwirkung von Formaldehyd und Chlorwasserstoff eingeführt. Die Alkylierung der Naphthalinringe ist mittels der Grignardschen Reaktion durch Einwirkung von Estern und Nitrilen auf α -Naphthylmagnesiumbromid über die entsprechenden Ketone durchgeführt worden.

Für die neu dargestellten Kohlenwasserstoffe werden außer der Elementaranalyse Bestimmungen des Molekular-Gewichtes, des Brechungs-exponenten, der Dichte und des Siedepunktes mitgeteilt. Angaben über andere physikalische Eigenschaften, wie Oberflächenspannung, Viscosität, Dispersion, Parachor und dergl. folgen in einer besonderen Veröffentlichung.

Beschreibung der Versuche.

1) 2-Dodecyl-*p*-cymol.

Der Kohlenwasserstoff ist nach folgendem Schema dargestellt worden:



Undecyl-carvacryl-eton (2¹-Oxo-1-methyl-2-dodecyl-4-isopropylbenzol): In eine gekühlte Lösung von 180 g *p*-Cymol und 205 g Laurinsäurechlorid (aus Laurinsäure und Thionylchlorid durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad bereitet, Sdp.₁₀ 136—138°) in 400 ccm CS₂ wurden allmählich 135 g wasserfreies AlCl₃ gegeben. Die Reaktionsmasse wurde 2 bis 3 Stdn. auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt und darauf in 300 ccm durch Eisstücke gekühlte verd. Salzsäure eingegossen. Nach Abdestillieren von CS₂ wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit verd. NaOH gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet,

*) Die Arbeit wurde im Laborat. für Petroleumtechnologie d. Techn. Hochschule in Lemberg ausgeführt.

¹⁾ C. 1923 I, 1571.

der Äther abgetrieben und das nicht in Reaktion getretene *p*-Cymol bei 30 mm abdestilliert. Durch Destillation bei 8 mm wurde eine zwischen 221—224° übergehende Hauptfraktion, dann eine geringe bis 245° siedende Nebenfraktion erhalten. Das Rohketon 221 g (74.4% Ausb.) stellte eine farblose Flüssigkeit dar, die nach einiger Zeit erstarrte. — Nach mehrmaliger Krystallisation aus absol. Alkohol wurden 182 g (61.3% Ausb.) reines Undecyl-carvacryl-ke-ton vom Schmp. 40.5°, bei 1 mm zwischen 168 und 170° siedend (Claisen-Kolben), erhalten.

0.1216 g Sbst.: 0.3726 g CO₂, 0.1264 g H₂O. — 0.2026 g Sbst. in 17.47 g Naphthalin.
 $\Delta = 0.265^\circ$.

C₂₂H₃₈O. Ber. C 83.47, H 11.47, Mol.-Gew. 316.3. Gef. C 83.57, H 11.63, Mol.-Gew. 306.3.

Das Keton ist zum Kohlenwasserstoff nur schwer reduzierbar.

2-Dodecyl-*p*-cymol(1-Methyl-2-dodecyl-4-isopropyl-benzol): Nach einigen vergeblichen Versuchen wurde die Reduktion wie folgt ausgeführt: 60 g Keton, in 100 ccm Toluol gelöst, wurden mit 100 g mittels Quecksilbers aktiviertem Zink und 175 ccm konz. Salzsäure unter fortwährendem Mischen 24 Stdn. gekocht. Während dieser Zeit wurden 4-mal je 50 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Das mit Äther extrahierte Reaktionsprodukt ergab bei der Destillation eine bei 1 mm zwischen 175 und 180° übergehende Hauptfraktion. Nachdem jedoch in diesem Produkte durch Elementaranalyse die Anwesenheit von 0.6% O festgestellt worden war, wurde die Reduktion wiederholt, wobei das Toluol durch Xylol ersetzt wurde. Das nunmehr erhaltene Produkt, 27 g (47.1% Ausb.), stellte eine farblose Flüssigkeit von schwacher grüner Fluorescenz dar, die bei 1 mm zwischen 174 und 179° siedete. Zur weiteren Reinigung wurde sie in 38 ccm Petroläther gelöst, auf —50° abgekühlt und durch ein gekühltes Glasfilter filtriert. Diese Operation wurde 2-mal wiederholt und ergab 17.7 g (30.9% Ausb.) farbloser, unterhalb der Zimmertemperatur schmelzender Krystalle. Sdp.₁163—164° (Claisen-Kolben).

d_4^{20} 0.8595, n_D^{20} 1.4878. Ber. Mol.-Refr. 100.2. Gef. Mol.-Refr. 101.3.

0.1413 g Sbst.: 0.4533 g CO₂, 0.1580 g H₂O. — 0.1775 g Sbst. in 16.98 g Naphthalin:
 $\Delta = 0.247^\circ$.

C₂₂H₃₈. Ber. C 87.33, H 12.67, Mol.-Gew. 302.3. Gef. C 87.43, H 12.51, Mol.-Gew. 296.3.

Der im Petroläther gelöst gebliebene flüssige Anteil war wohl ein durch Reduktion des Ketons entstandener Alkohol, da das Keton selbst den höheren Schmp. 40.5° aufwies.

2) 2-Dodecyl-*p*-menthan.

Dieser Kohlenwasserstoff ist durch Hydrieren des Undecyl-carvacryl-ketons erhalten worden. 50 g Keton wurden in Dekalinlösung mit 15 g Raney-Nickel bei 230—240° und 148 Atm.H₂ Anfangsdruck 2—3 Stdn. hydriert. Nach 2-maliger Wiederholung der Hydrierung unter Zusatz frischen Raney-Nickels wurden 29 g (59.6% Ausb.) reines 2-Dodecyl-*p*-menthan als farbloses Öl vom Sdp.₁159—160° erhalten.

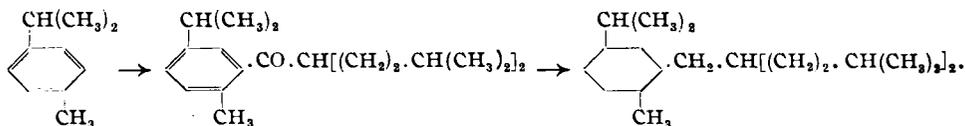
d_4^{20} 0.8318, n_D^{20} 1.4607. Ber. Mol.-Refr. 101.60. Gef. Mol.-Refr. 101.66.

0.1360 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.1758 g H₂O. — 0.1606 g Sbst. in 16.07 g Naphthalin:
 $\Delta = 0.230^\circ$.

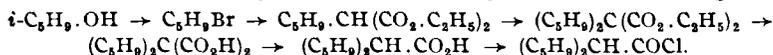
C₂₂H₄₄. Ber. C 85.62, H 14.38, Mol.-Gew. 308.3. Gef. C 85.45, H 14.46, Mol.-Gew. 304.2.

3) α -Perhydrocarvacryl- β -diisoamyl-äthan.

Dieser Kohlenwasserstoff, der dem erstbeschriebenen entsprechend gebaut ist und sich von diesem nur durch Verzweigung der aliphatischen Seitenkette unterscheidet, ist nach folgendem Schema erhalten worden:



Die Darstellung des zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffes benötigten Chlorids der Diisoamylessigsäure wurde in folgender Weise durchgeführt:



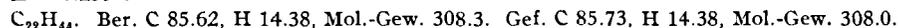
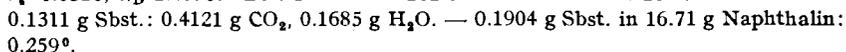
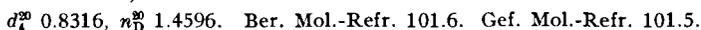
Chlorid der Diisoamylessigsäure: Das Isoamylbromid wurde durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Isoamylalkohol in Gegenwart konz. Schwefelsäure dargestellt²⁾. Durch Malonsäureestersynthese wurde der Isoamylmalonsäure-diäthylester, dann der Diisoamylmalonsäureester und durch Verseifen des letzteren die freie Diisoamylmalonsäure erhalten, welche bei der Destillation leicht die Diisoamylessigsäure lieferte³⁾. Nach Reinigung hatte diese Verbindung einen Schmp. von 48°.

120 g Diisoamylessigsäure wurden auf dem Wasserbade mit 88 g Thionylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurden 141 g (84% Ausb.) Diisoamylessigsäurechlorid als farblose Flüssigkeit erhalten.

Diisoamylmethyl-carvacryl-ke-ton: 110 g Diisoamylessigsäurechlorid wurden nach Friedel-Crafts mit 100 g Cymol in 200 ccm CS_2 und 72 g AlCl_3 kondensiert. Die Reaktion wurde wie beim Undecylcarvacryl-ke-ton durchgeführt. Es wurden 82 g (51.5% Ausb.) Keton als farblose, bei 162° und 1 mm siedende Flüssigkeit erhalten.

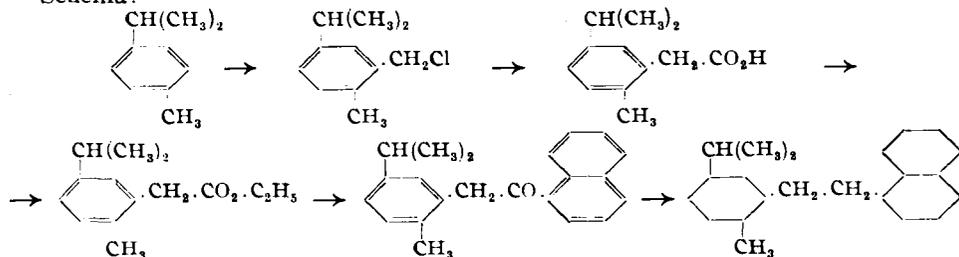
α -Perhydrocarvacryl- β -diisoamyl-äthan (1-Methyl-2-äthyl-2²-diisoamyl-4-isopropyl-benzol):

50 g Keton wurden 3-mal je 2 Stdn. bei 240—260° in Gegenwart von 15 g Raney-Nickel bei 140—160 Atm. Anfangsdruck in Dekalinlösung hydriert. Erhalten wurden 24.8 g (51% Ausb.) Kohlenwasserstoff in Form einer farblosen, bei 1 mm zwischen 150 und 152° siedenden Flüssigkeit.



4) α -Perhydrocarvacryl- β -[1-dekalyl]-äthan.

Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes erfolgte nach folgendem Schema:



²⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 25 [1932].

³⁾ J. v. Braun u. P. Kurtz, B. 70, 1226 [1937].

Carvacryl-methylchlorid: Dieses Chlorid wurde mit 59-proz. Ausbeute durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Formaldehyd auf *p*-Cymol in Gegenwart wasserfreien Zinkchlorids und Nickelchlorids⁴⁾ erhalten. Es stellte eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 112.5⁰ und 9 mm siedete.

Carvacrylessigsäure ([2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-essigsäure): Eine aus 25 g Magnesium und 173 g Chlorid in 500 ccm wasserfreiem Äther bereitete Grignardsche Verbindung, deren Bildung durch eine kleine Menge CH₃.MgJ eingeleitet worden war, wurde nach Eiskühlung bei fortwährendem Rühren mit etwa 150 g Kohlensäureschnee nach und nach versetzt und über Nacht stehengelassen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von Eis und 30-proz. Schwefelsäure gegossen, mit Äther extrahiert und nach Auswaschen des Extraktes mit verd. Schwefelsäure dieser noch 2-mal mit 3-proz. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen. Die über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknete Ätherlösung ergab nach Abtreiben des Äthers und einer kleinen Menge von 2-Methyl-*p*-cymol, 27 g (19.4% Ausb.) α . β -Dicarcvacryl-äthan, Sdp.₁155—156⁰. Die durch Natronlauge extrahierte Substanz wurde durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure abgeschieden, in Äther aufgenommen, die Ätherschicht nach Auswaschen mit Wasser mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abtreiben des Lösungsmittels wurde die Carvacrylessigsäure aus wäbrigem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 135 g (74% Ausb.). Schmp. 69—70⁰⁵⁾.

Carvacrylessigsäure-äthylester: In eine Lösung von 130.2 g Carvacrylessigsäure in 500 ccm Alkohol wurde auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, dann der Alkoholüberschuß abgetrieben und der Rest nach Zugabe von viel Wasser mit Äther extrahiert. Nachdem die Ätherschicht mit 3-proz. Natronlauge und nachher mit Wasser ausgewaschen worden war, wurde der Äther abdestilliert. Durch Fraktionieren des Rückstandes erhielt man 130 g (88% Ausb.) Ester als farblose Flüssigkeit von schwachem Himbeergeruch. Sdp.₉ 136⁰.

d_{20}^{21} 0.979, n_D^{18} 1.4970. Für C₁₄H₂₀O₂, 3 $\bar{1}$ ber. Mol.-Refr. 64.91, gef. Mol.-Refr. 65.65: $\Delta = +1.1\%$.

Dieser Ester wurde bereits von Wallach auf anderem Wege, und zwar durch Einwirkung von bromessigsaurem Äthyl und Zink auf das Carvon gewonnen.

1²-Carcvacryl-1-acetyl-naphthalin: Eine aus 207 g α -Bromnaphthalin und 24.3 g Mg in gewöhnlicher Weise bereitete Grignardsche Verbindung wurde unter Kühlung mit 90 g Carvacrylessigsäure-äthylester tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf 10 Stdn. im Sieden erhalten, mit Eis und verd. Salzsäure zerlegt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde nach Auswaschen mit Wasser über wasserfreiem Na₂CO₃ getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers wurden durch fraktionierte Destillation 72 g (58% Ausb.) Rohketon als gelbliche, schwach grün fluoreszierende Flüssigkeit vom Sdp._{0.5} 195—198⁰ erhalten.

⁴⁾ W. G. Whittleston, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 825 [1937].

⁵⁾ Entsprechend Wallach, vergl. Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, Hauptw. **9**, 568 [1926].

α -Perhydrocarvacryl- β -[1-dekaly]l-äthan: 50 g obigen Ketons wurden einer 3-maligen Hydrierung im Autoklaven in Dekalinlösung bei Verwendung von je 10 g Raney-Nickel unterworfen. Reaktionstemperatur 240—260°, Anfangsdruck 150 Atm. Erhalten wurden 33 g (65% Ausb.) des bei 165—166° und 1 mm siedenden Kohlenwasserstoffes, der eine farblose Flüssigkeit darstellte.

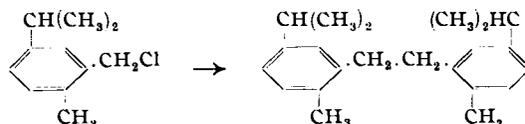
d_4^{20} 0.9035, n_D^{20} 1.4909. Ber. Mol.-Refr. 97.2. Gef. Mol.-Refr. 97.5.

0.1945 g Sbst.: 0.6182 g CO₂, 0.2335 g H₂O. — 0.1636 g Sbst. in 17.07 g Naphthalin: $\Delta = 0.222^\circ$.

C₂₂H₄₀. Ber. C 86.75, H 13.25, Mol.-Gew. 304.3. Gef. C 86.68, H 13.42, Mol.-Gew. 302.2.

5) α . β -Dicarvacryl-äthan.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch die Wurtzsche Reaktion aus dem Carvacrylmethylchlorid erhalten:



Zu 160 g Carvacryl-methylchlorid, das in 200 ccm wasserfreiem Äther gelöst war, wurden 25 g Na-Draht gegeben und das Ganze am Rückflußkühler 25 Stdn. erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Äther abgetrieben, 100 ccm Toluol hinzugefügt und das Gemisch weitere 4 Stdn. im Sieden erhalten. Das dunkelblau gefärbte Produkt wurde, um das überschüssige Natrium zu zersetzen, unter Eiskühlung mit Alkohol versetzt, dann Wasser zugefügt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abdestilliert und das Produkt im Vakuum fraktioniert. Erhalten wurden 92 g (71.3% Ausb.) des Kohlenwasserstoffes als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁ 155—156°

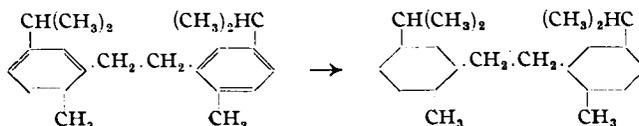
d_4^{20} 0.9363, n_D^{20} 1.5365. Ber. Mol.-Gew. 96.6. Gef. Mol.-Gew. 98.0.

0.1420 g Sbst.: 0.4671 g CO₂, 0.1300 g H₂O. — 0.1866 g Sbst. in 16.04 g Naphthalin: $\Delta = 0.286^\circ$.

C₂₂H₃₀. Ber. C 89.74, H 10.26, Mol.-Gew. 294.2.
Gef. „ 89.71, „ 10.24, „ 284.7.

6) α . β -Diperhydrocarvacryl-äthan.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus 5) durch Hydrieren gewonnen.



50 g Dicarvacryl-äthan, in 20 g Dekalin gelöst, wurden mit je 10 g Raney-Nickel 2-mal je 2 Stdn. bei 240—260° und 120—160 Atm. Anfangsdruck hydriert. Durch Destillation des Reaktionsproduktes wurden 45 g

(86% Ausb.) des hydrierten Kohlenwasserstoffes als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁ 150—154° gewonnen.

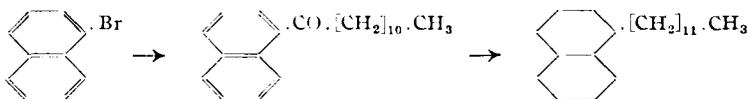
d_4^{20} 0.8725, n_D^{20} 1.4773. Ber. Mol.-Refr. 99.4. Gef. Mol.-Refr. 99.3.

0.1718 g Sbst.: 0.5436 g CO₂, 0.2120 g H₂O. — 0.1745 g Sbst. in 16.87 g Naphthalin:
 $\Delta = 0.242^0$.

C₂₂H₄₂. Ber. C 86.18, H 13.82, Mol.-Gew. 306.3.
 Gef. „ 86.29, „ 13.81, „ 299.2.

7) 1-Dodecyl-dekalin.

Dieser Kohlenwasserstoff ist nach dem Schema:



erhalten worden.

α -Naphthyl-undecyl-keton: Zu 10 g α -Brom-naphthalin in 50 ccm wasserfreiem Äther wurden 10 g Magnesium zugesetzt, und, nachdem die Reaktion eingeleitet war, weitere 73 g α -Brom-naphthalin in 100 ccm Äther langsam zugetropft. Das Gemisch wurde während 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und dann 71 g Laurylnitril (mit 86% Ausb. aus Laurinsäureamid und Thionylchlorid bereitet) vom Sdp.₁₂ 137—138° tropfenweise zugegeben. Nach 6-stdg. Sieden am Rückflußkühler wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch in eine mit Eisstücken versetzte 20-proz. Schwefelsäure eingegossen und mit Äther extrahiert. Nach Auswaschen der Ätherschicht mittels 10-proz. Schwefelsäure und Wasser und Trocknen wurde der Äther abgetrieben und durch Destillation 77 g (66.5% Ausb.) Keton als farblose Flüssigkeit gewonnen. Das Produkt enthielt geringe Mengen einer hochschmelzenden Substanz, wahrscheinlich Dinaphthyl, welche durch Auflösen des Ganzen in 500 ccm Petroläther, Abkühlen auf 10° und Filtrieren leicht entfernt werden konnte.

$d_4^{26.5}$ 0.971, $n_D^{26.5}$ 1.5438. Für C₂₂H₃₀O, 5 [°] ber. Mol.-Refr. 97.1, gef. Mol.-Refr. 100.7:
 $\Delta = +3.7\%$.

1-Dodecyl-dekalin: Das Keton war zu diesem Kohlenwasserstoff nur schwer reduzierbar, daher wurde 3-mal je 3 Stdn. mit 10—15 g Raney-Nickel bei 260° und einem Anfangsdruck von 100—150 Atm. hydriert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff stellte eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁ 170 bis 171° dar.

d_4^{20} 0.8798, n_D^{20} 1.4818. Ber. Mol.-Refr. 99.4. Gef. Mol.-Refr. 99.2.

0.1506 g Sbst.: 0.4765 g CO₂, 0.1875 g H₂O. — 0.1616 g Sbst. in 17.37 g Naphthalin:
 $\Delta = 0.219^0$.

C₂₂H₄₂. Ber. C 86.18, H 13.82, Mol.-Gew. 306.3.
 Gef. „ 86.29, „ 13.93, „ 297.4.