

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 12. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1161—1278. — 1. Dezember

188. Th. Wagner-Jauregg und Th. Lennartz: Die Polymerisation des Isoprens durch Bleicherden; Darstellung eines aliph. Diisoprens. (Über Polymerisationsreaktionen von Dienen, V. Mitteilung*).

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt-a. Main.]
(Eingegangen am 2. Oktober 1943.)

Die Aneinanderlagerung zweier Moleküle Isopren erfolgt nach dem Schema der Dienadditionen, wobei die cyclischen Terpenkohlenwasserstoffe Dipenten und Dipren Haupt-Reaktionsprodukte sind. Der natürliche Kautschuk stellt ein sehr langkettiges, aliphatisches Isoprenpolymerisat dar. Dazwischen stehen die durch verschiedene Katalysatoren (z. B. Bor-, Aluminium-, Zinn-, Titanhalogenide) erzeugten niedrigermolekularen bzw. hemikolloiden, synthetischen Isoprenharze, die wohl stark cyclisiert sind. Rein aliphatische, niedrigpolymere, aus Isopren gebildete Kohlenwasserstoffe konnten nicht erhalten werden¹⁾. Eine aliphatische Isoprenpolymerisation war bisher nur unter Besetzung der Enden der dabei als Zwischenprodukte anzunehmenden Radikale mit naszierendem Wasserstoff²⁾ bzw. den Resten der Essigsäure³⁾ möglich. Es ist uns nunmehr auch die Darstellung eines rein aliphatischen Isoprendimeren gelungen, die unter Verschiebung von Wasserstoffatomen, also nach dem Schema einer unechten Addition⁴⁾ verlaufen muß. Als Katalysator für diese Reaktion erwies sich „Clarit“ geeignet, ein saures Aluminiumsilicat, welches technisch besonders für die Ölraffination angewandt wird. Die Sorte „Clarit-Spezial“, mit der wir unsere präparativen Ansätze durchführten, erwärmt sich beim Zusammenbringen mit Isopren stark; geringere Wärmetönungen treten mit „Clarit-Standard“, „Clarit hochaktiv“ und „Clarit nicht aktiviert“, ferner mit Frankonit KL und SB, Fullererde, Bentonit, Kaolin, standardisiertem Aluminiumoxyd und Floridin auf. Die polymerisierende Wirkung der Florida-Bleicherde gegenüber Isopren haben schon S. W. Lebedew und E. P. Filonenko⁵⁾ angegeben,

*) IV. Mitteil.: Th. Lennartz, B. **76**, 1006 [1943].

¹⁾ Th. Wagner-Jauregg, A. **488**, 176 [1931]. Über die niedrigsiedenden angeblichen Isomeren des Diprens vergl. den Versuchsteil vorliegender Arbeit.

²⁾ Th. Midgley jr. u. A. L. Henne, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1294 [1929].

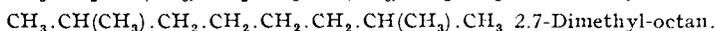
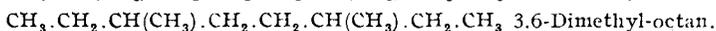
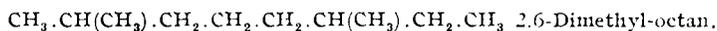
³⁾ Th. Wagner-Jauregg, A. **496**, 52 [1932]; Faworski u. Lébédéwa, C. **1939** I, 4330; **1940** I, 216; Th. Lennartz, B. **76**, 831 [1943].

⁴⁾ Th. Wagner-Jauregg, B. **63**, 3213 [1930].

⁵⁾ B. **58**, 163 [1925].

ohne die Reaktionsprodukte näher zu untersuchen. In einem Versuch mit Floridin-Filtrol erhielten wir eine zähe, klebrige Masse vom Durchschnittspolymerisationsgrad 6; destillierbare Fraktionen fehlten hierbei vollständig.

Das durch Einwirkung von Clarit Spezial auf Isopren entstandene Diisopren konnte noch nicht in reiner Form erhalten werden. Es polymerisiert leicht und ist gemäß seinen Eigenschaften und physikalischen Konstanten wahrscheinlich mit keinem der bisher bekannten aliphatischen Terpene Myrcen, Ocimen, Alloocimen, Anhydrogeraniol und Kryptotänen identisch. Seine aliphatische Natur ergibt sich aus der Molekularrefraktion und der Hydrierbarkeit zu einem Paraffin, welches wir, dem Siedepunkt entsprechend, als Dimethyloctan ansehen. Der Entstehung nach kommen für dieses die folgenden Formeln in Betracht:



Die Menge des aliphatischen Isoprendimeren, die bei der Behandlung von Isopren mit Clarit Spezial bei Zimmertemperatur entsteht, ist gering und schwankend; die Ausbeute beträgt bestenfalls 5 % des Gesamtumsatzes. Das hängt wohl mit der leichten Polymerisierbarkeit dieses Kohlenwasserstoffs zusammen, welche ihn als Zwischenprodukt für die Bildung der als Reaktions-Endprodukt faßbaren Isoprenharze erscheinen läßt. Diese sind je nach ihrem Polymerisationsgrad von klebrig-öliger bis harzig-fester (kolophoniumähnlicher) Beschaffenheit; zum Teil erleiden sie beim Aufbewahren Sekundärumwandlungen, die wahrscheinlich autoxydativ bedingt sind. Wie sehr die Eigenschaften dieser Polyprene von den Reaktionsbedingungen abhängen, zeigte uns ein bei 100—200° durchgeführter Polymerisationsansatz von Isopren mit Clarit Spezial, wobei ein in Aussehen und Eigenschaften schmieröl-artiges Produkt entstand. Der Katalysator bewirkt wahrscheinlich zum Teil auch intermolekulare Wasserstoffverschiebung; so erklären wir uns das Auftreten geringer Mengen eines Dihydrosesquiterpens $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$.

Die höheren Bleicherde-Polymerisate sind wahrscheinlich stark cyclisiert, da ihre katalytische Hydrierung bei gewöhnlichem Druck nicht möglich ist. Sie ähneln z. Tl. den durch Säuren, Metall- und Metalloidalogeniden erhaltenen Isoprenharzen bzw. den aus Kautschuk bei der Depolymerisation gebildeten Thermoprenen, sind aber durchschnittlich niedrigermolekular als diese. Auch im strukturellen Aufbau muß ein wesentlicher Unterschied bestehen. Wir konnten bei der Selen-Dehydrierung eines Clarit-Isoprenpolymerisates vom durchschnittlichen Mol.-Gew. etwa 730 keine Pikratliefernden aromatischen Kohlenwasserstoffe nachweisen, während uns früher ein durch SnCl_4 dargestelltes Isoprenharz, ebenso wie natürliche Danmarharz-Kohlenwasserstoffe, 1.2.5-Trimethyl-naphthalin (Agathalin) gab⁶⁾.

Bei der großen Zahl der anwendbaren Katalysatoren und Reaktionsbedingungen ergeben sich eine Unmenge von Möglichkeiten für die Polymerisation des Isoprens. Da die natürlichen Harze strukturell wahrscheinlich letzten Endes auf Isopreneinheiten zurückzuführen sind, kommt diesem Kohlenwasserstoff wohl eine bisher nur unvollständig ausgenützte Bedeutung als Basis für die Darstellung von Ersatzstoffen der Harz- und Lackindustrie zu.

⁶⁾ Th. Wagner-Jauregg, A. 496, 52 [1932].

Beschreibung der Versuche.

Isoprenpolymerisation ohne Katalysator bei erhöhter Temperatur, nach Harries⁷⁾.

80 g Isopren wurden unter CO₂ im Bombenrohr 3 Stdn. auf 285° erhitzt. Durch wiederholte Destillation über eine 12 cm hohe Widmer-Spirale konnten 36 g Dipren vom Sdp.₇₅₀ 173—175° gewonnen werden. n_D²⁰ 1.4735; d₄²⁰ 0.8457.

C₁₀H₁₆ (136.13). Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Refr. (\bar{v}_2) 45.25.
Gef. „ 87.52, 87.74, „ 12.08, 12.31, „ 45.31.

Das daraus hergestellte Dipren-dihydrochlorid schmolz bei 52—52.5°⁸⁾.

HCl-Abspaltung⁹⁾ Der nach der Abspaltung von HCl erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte mit H₂SO₄ in Acetanhydrid intensive Blaufärbung, die in Violett überging, eine für manche *m*-Menthadiene charakteristische Farbreaktion.

Aus dem Polymerisationsgemisch konnte u. a. auch eine Fraktion vom Sdp.₇₅₀ 166.5—168°, n_D²⁰ 1.4691; d₄²⁰ 0.8375, Mol.-Refr. 45.28 (Ber. C₁₀H₁₆, \bar{v}_2 45.25), herausdestilliert werden, die anfangs als ein mit Dipren isomeres cyclisches Terpen angesehen wurde¹⁰⁾. Spätere Versuche ergaben aber, daß Dipren sehr hygroskopisch ist und sein Siedepunkt durch kleine Mengen von Wasser stark sinkt. Ein solches, tiefer als reines Dipren siedendes Produkt wurde katalytisch hydriert (mit PtO₂ in Hexan) und lieferte fast ausschließlich *m*-Menthän vom Sdp.₇₆₅ 167—169°. n_D^{20.5} 1.4411; d_D^{20.5} 0.7989.

C₁₀H₂₀ (140.16). Ber. C 85.62, H 14.38, Mol.-Refr. 46.18.
Gef. „ 85.48, „ 14.24, „ 46.34.

Das *m*-Menthadien ergab bei der Chromsäureoxydation zur Bestimmung der *C*-Methyl-Gruppen nach Kuhn und Roth nur 0.45 Mol. Essigsäure statt der maximal zu erwartenden 2 Mol.

Das nicht destillierbare Polymerisat wurde zur Entfernung niedrigerer Beimengungen 5-mal mit Methanol verrieben und stellte nach dem Trocknen im Hochvak. bei 100° einen klebrigen, zähe-elastischen Kohlenwasserstoff (C₅H₈)_x mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von x = 10—12 dar.

(C₅H₈)_x. Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Gew. (DP = 10) 680, (DP = 12) 816.
Gef. „ 88.09, „ 12.08, „ 720, 804 (kryoskop. in Benzol).

Bildete mit Terpentinöl angerührt und dünn aufgetragen einen an der Luft nach Tagen langsam trocknenden Lackfilm.

Polymerisation des Isoprens mit Clarit Spezial bei Zimmertemperatur.

Diisopren: 100 g Isopren wurden bei 0° mit 100 g bei 200° getrocknetem Clarit-Spezial versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemp. in einer Druckflasche aufbewahrt. Der Katalysator wurde abgesaugt, mindestens 10-mal mit Äther gewaschen, die Ätherlösung über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand (40 g) konnten im Hochvak. 1—2 g eines zwischen 40° und 50° (0.5 mm) übergelenden Stoffes herausdestilliert werden. Aus 10.5 g einer solchen Fraktion wurden durch Destillation in Widmer-Kölbchen unter trockenem Stickstoff 4 g farbloses, intensiv nach Fichtennadeln riechendes

⁷⁾ B. 35, 3259, 3265 [1902]. ⁸⁾ Aschan, A. 439, 230 [1924]; A. 461, 24 [1928].

⁹⁾ Aschan, A. 461, 10 [1928].

¹⁰⁾ Vergl. a. Th. Wagner-Jauregg, A. 488, 184 [1931].

sehr hygroskopisches, aliphatisches Terpen vom Sdp._{1,2} 46—48.5° gewonnen. $n_D^{19.5}$ 1.4691; $d_4^{19.5}$ 0.8028. Intensiv gelbbraune Färbung mit Tetranitromethan. Polymerisiert vollständig beim Versuch der Destillation unter Atmosphärendruck. Ein Versuch Maleinsäureanhydrid anzulagern verlief ergebnislos.

$C_{10}H_{16}$ (136.13). Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Refr. (3) 46.98.
Gef. „ 87.71, 87.40, „ 12.68, 12.40, „ 47.22.

Nach der Analyse enthielt dieses Präparat etwas Dihydroprodukt $C_{10}H_{18}$, (ber. C 86.8, H 13.11) als Beimengung. Die Ausbeute an dimerem, aliphatischem Kohlenwasserstoff konnte durch mannigfache Variierung der Reaktionsbedingungen (z. B. bei tiefer Temperatur, in Verdünnung, bei Gegenwart von Inhibitoren usw.) nicht erhöht werden; auch war die Abtrennung des aliphatischen Dimerisationsproduktes bei gleichen Ansätzen nicht jedesmal reproduzierbar.

Hydrierung: 0.4 g nahmen in 10 ccm Eisessig (98—100-proz., p. a.) bei Gegenwart von 0.05 g PtO_2 218 ccm H_2 (25°, 754.5 mm) in 15 Min. auf. Ber. für 3 Doppelbindungen 217.5 ccm. Die Hydrierung wurde mit 4 g des aliphatischen Terpens wiederholt und lieferte einen gegen Tetranitromethan gesättigten Kohlenwasserstoff von angenehm würzigem Geruch. Sdp.₇₆₁ 159 bis 160°. n_D^{20} 1.4197; d_4^{20} 0.7488.

$C_{10}H_{22}$ (142.18). Ber. C 84.40, H 15.60, Mol.-Refr. 48.38.
Gef. „ 84.49, 84.70, „ 15.32, 15.30, „ 48.02.

Das nichtflüchtige Polymerisat bildete nach dem Herausdestillieren des Monoterpens eine sehr zähe durchsichtige rotbraune, in Alkohol oder Aceton unlösliche Masse von terpentinähnlichem Geruch, die nach einigen Monaten völlig fest wurde und in Essigester oder Terpentinöl gelöst einen rasch trocknenden Lack darstellt. Der Durchschnittspolymerisationsgrad dieses Polyisoprens betrug annähernd 11.

$(C_5H_8)_{11}$. Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Gew. 749.
Gef. „ 88.11, „ 11.82, „ 729 (Kryoskop. in Benzol).

Das Polymerisat nahm weder in Hexan noch Essigester oder Eisessig bei Gegenwart von PtO_2 Wasserstoff auf. Nach 72-stdg. Erhitzen mit Selen auf 360—370° wurden 1.2 g von 58—100°/15 mm siedendes Öl erhalten, das kein Pikrat gab.

Bei einem Ansatz mit 100 g Isopren und 100 g nicht getrocknetem Clarit Spezial unter CO_2 in einer Druckflasche bei etwa 22° konnten nach 17 Stdn. nur ein nicht destillierbares, nach Kolophonium riechendes, zähflüssiges Polymerisat vom DP 6—7 isoliert werden.

$(C_5H_8)_x$. Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Gew. (x=6) 408, (x=7) 476.
Gef. „ 88.21, 88.45, „ 11.52, 11.56, „ 435, 437, 457 (Kryoskop. in Benzol).

Polymerisation des Isoprens mit Floridin-Filtrol bei mäßig erhöhter Temperatur.

In einem Extraktionsapparat wurde die Hülse mit 20 g Floridin-Filtrol-aktiv, der Siedekolben mit 100 g Isopren beschickt und unter Stickstoff 48 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Es bildeten sich 5 g nicht destillierbares, zähes, klebriges Polymerisat vom DP = 6.

$(C_5H_8)_6$. Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Gew. 408.
Gef. „ 88.15, „ 11.61, „ 411, 419.

Nahm in Hexan mit PtO_2 keinen Wasserstoff auf.

Polymerisation des Isoprens mit Clarit bei höherer Temperatur.

50 g Isopren wurden mit 10 g Clarit-Spezial im Rohr unter CO_2 17 Stdn. auf 100° erhitzt, dann innerhalb 6 Stdn. die Temp. gesteigert und 18 Stdn. auf 200° gehalten. Nach dem Auswaschen des Katalysators mit Äther lag ein braunes Öl von blaugrüner Fluoreszenz vor, das neben seinem Aussehen auch im Geruch einem Schmieröl glich. Ausb. 46 g. Es nahm in Äther-Eisessig (3:1) mit PtO_2 keinen Wasserstoff auf. Durch Destillation wurden aus 20 g dieses Polymerisationsgemisches zwei Fraktionen gewonnen:

A I 45— $100^\circ/1.5$ mm 2.5 g,

A II 130— $155^\circ/1.5$ mm 4.7 g.

A I ergab nach der Destillation im Widmer-Kölbchen unter Stickstoff folgende Fraktionen:

B I 40— $65^\circ/11$ mm 0.3 g,

B II 70— $80-92-95^\circ/11$ mm 0.65 g,

B III 100— $102-103^\circ/11$ mm 0.5 g. $n_D^{20.5}$ 1.4803. $d_4^{20.5}$ 0.8614.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ (206.2). Ber. C 87.31, H 12.69. Gef. C 87.28, H 12.93.

B IV 110— $112-115^\circ/11$ mm 1.0 g. $n_D^{20.5}$ 1.4896. $d_4^{20.5}$ 0.8785.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (272.26). Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Refr. (\bar{v}_4) 90.36.
Gef. „ 87.94, 87.73, „ 11.87, 12.04, Mol.-Refr. 89.54.

A II ließ sich durch Fraktionieren folgendermaßen aufteilen:

C I 120— $131^\circ/0.3$ mm,

C II 131— $133-134-136^\circ/0.3$ mm 21.2 g. n_D^{20} 1.5058. d_4^{20} 0.9095.

$(\text{C}_6\text{H}_8)_x$. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.62, 87.51, H 12.11, 11.81.

C III 148— $150^\circ/0.3$ mm 0.9 g. n_D^{20} 1.5158. d_4^{20} 0.9294.

$(\text{C}_6\text{H}_8)_x$. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.78, 87.55, H 12.00, 12.30.

Als Destillationsrückstand blieb eine dunkle, feste, in Benzol lösliche Masse zurück.

Der I. G. Farbenindustrie, Hauptlaborat. Ludwigshafen/Rh., verdanken wir die Überlassung von Isopren. Die Süd-Chemie A.-G., München stellte uns freundlicherweise Clarit zur Verfügung.

189. Géza Zemplén, ¹⁾Rezső Bognár und Sándor Morvay: Synthese von zwei Glucosiden des Salireposls.

[Aus dem organ.-chem. Institut d. technischen Universität Budapest.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1943.)

Aus der Rinde der Mattenweide (*Salix repens* L.) isolierte Wattiez¹⁾ im Jahre 1931 neben dem altbekannten Salicin ein neues Glucosid, das er Salireposid nannte. Bei der Säurespaltung ergab dieses Glucosid neben Glucose und Benzoesäure ein zur näheren Untersuchung unbrauchbares Harz. Mit Emulsin konnte das amorphe braune Aglykon ohne Polymerisation gewonnen werden. Es reduzierte Fehlingsche Lösung und wandelte sich mit verdünnter Schwefelsäure in ein polymeres Harz um. Aus diesen Ergebnissen zog er den Schluß, daß in dem Salireposid eine benzoyleierte Glucose mit einem empfindlichen Phenol glykosidisch gebunden ist. 4 Jahre später untersuchte J. Rabaté²⁾ das Salireposid näher. Er verseifte das Glucosid zum debenzoylierten

¹⁾ Bull. Soc. Chim. biol. **13**, 658 [1931].

²⁾ Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 328 [1935].