

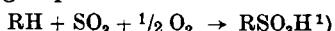
152. Friedrich Asinger, Gerhard Geiseler und Hans Eckoldt: Über die Zusammensetzung der Produkte der Sulfoxydation von *n*-Dodecan

[Aus dem Hauptlaboratorium der Leuna-Werke]

(Eingegangen am 27. Dezember 1955)

Die bei der Sulfoxydation höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe z. B. in Gegenwart von ultraviolettem Licht entstehenden Paraffinsulfosäuren stellen äquimolare Gemische aller theoretisch möglichen isomeren sekundären Sulfosäuren dar. Nur die endständige primäre Sulfosäure entsteht in geringerer Konzentration, da die relative Reaktionsgeschwindigkeit des primären Wasserstoffatoms der Methylgruppe kleiner ist als die des sekundären Wasserstoffatoms einer Methylengruppe. Es liegen hiermit die gleichen Verhältnisse vor wie bei der Chlorierung, Nitrierung und Sulfochlorierung der gleichen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Bei der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff auf Paraffinkohlenwasserstoffe kommt es unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen zur Bildung aliphatischer Sulfosäuren:



Die Auslösung dieser als Sulfoxydation bezeichneten Reaktion lässt sich z. B. durch Belichtung²⁾, Zugabe von Persäuren³⁾ oder ozonisiertem Sauerstoff erreichen. In besonderen Fällen, z. B. bei Verwendung von Cyclohexan oder auch *n*-Heptan, geht die einmal eingeleitete Reaktion dann beliebig lange weiter, wenn man das Reaktionsprodukt laufend abtrennt und das verbrauchte Ausgangsmaterial ständig nachliefert.

Im allgemeinen ist es aber nötig, während der ganzen Versuchsdauer eine der oben für die Einleitung der Reaktion angeführten Maßnahmen dauernd anzuwenden, also ständig mit ultraviolettem Licht zu bestimmen oder laufend kleine Mengen von Persäuren zuzugeben.

Eine Deutung des unterschiedlichen Verhaltens der verschiedenen Paraffinkohlenwasserstoffe sowie eine Diskussion des gesamten Reaktionsmechanismus der Sulfoxydation hat R. Graf auf Grund eingehender Experimentaluntersuchungen gegeben⁴⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Verteilung der einzelnen isomeren Dodecanmonosulfosäuren, die bei der Sulfoxydation von *n*-Dodecan bei Gegenwart von ultraviolettem Licht gebildet werden.

Die bei der Substitution geradkettiger höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe durch Chlor, die Sulfochloridgruppe und die Nitrogruppe herrschenden Gesetzmäßigkeiten im Hinblick auf die Eintrittsstelle der funktionalen Gruppe in die Paraffinkohlenwasserstoffmolekel sind in den letzten Jahren Gegenstand einiger Arbeiten gewesen⁵⁾.

¹⁾ L. Orthner, Angew. Chem. 62, 302 [1950].

²⁾ C. Platz u. K. Schimmelschmidt, Dtsch. Reichs-Pat. 735096 [1940] (C. A. 1944, 1249). ³⁾ Franz. Pat. 887672 [1943] (C. A. 1945, 528).

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 578, 50 [1952].

⁵⁾ Chlorierung: F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 668 [1942]. Nitrierung: F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 73 [1944]; Sulfochlorierung: F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 191 [1944].

Es ergab sich dabei, daß alle theoretisch möglichen Monosubstitutionsprodukte entstehen und daß die Methylengruppen langer Kettenmolekülen in Bezug auf die Reaktionsfähigkeit ihrer sekundären Wasserstoffatome Substitutionsprozessen gegenüber praktisch gleichwertig sind. An keiner Stelle der Paraffinkohlenwasserstoffmolekel ergeben sich irgendwelche mit den Methoden der präparativen Chemie deutlich erkennbare Substitutionshemmungen oder Begünstigungen. Der Substituent verteilt sich nach diesen Erkenntnissen gleichmäßig über die ganze Kohlenstoffkette, so daß die einzelnen isomeren Substitutionsprodukte praktisch in äquimolaren Mengen entstehen.

Nur die Substitution am Ende der Kohlenwasserstoffmolekel ist deutlich geringer, weil die relative Reaktionsgeschwindigkeit des primären Wasserstoffatoms einer Methylgruppe erheblich geringer ist als diejenige des sekundären Wasserstoffatoms einer Methylengruppe. Während sich bei den höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen aus präparativen Gründen das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten vom primären : sekundären Wasserstoffatom nicht mehr exakt ermitteln läßt, ist durch die Arbeiten von H. B. Hass und seinen Mitarbeitern bei der Chlorierung von Propan und *n*-Butan⁶⁾ und von Asinger und Mitarbeitern bei der Sulfochlorierung dieser gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe⁷⁾ festgestellt worden, daß dieses etwa 1 : 3.2 beträgt. Nimmt man an, daß dasselbe Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten auch bei den primären und sekundären Wasserstoffatomen der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe besteht, dann erhält man im Falle des *n*-Dodecans bei der Substitution etwa 8 Mol-% primäres Substitutionsprodukt und je 18 Mol-% Substitution am sekundären Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5 und 6.

Präparative Arbeiten zur Aufklärung der Verhältnisse bei der Chlorierung, Nitrierung und Sulfochlorierung von *n*-Dodecan haben dies auch bestätigt⁵⁾.

In Bezug auf die Bildung der isomeren Monosulfonsäuren bei der Sulfoxidation von *n*-Dodecan zeigte sich das gleiche Bild. Es entstehen etwa äquimolare Gemische sämtlicher theoretisch möglichen sekundären Dodecansulfonsäuren. Der Substituent verteilt sich also wieder gleichmäßig über alle Methylengruppen. Eine Ausnahme macht abermals die endständige Methylgruppe, in der die Substitution prozentual geringer ist.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der vorliegenden und der drei oben genannten Substitutionsreaktionen stehen untereinander in guter Übereinstimmung. Sie zeigen, daß die regelmäßige Verteilung des Substituenten über die Kohlenstoffkette unabhängig von der Art desselben auf immer gleiche Weise erfolgt.

Zur Aufklärung der Isomerenverteilung bei der Sulfoxidation der höhermolekularen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe wurde folgendermaßen verfahren:

n-Dodecan wurde der Sulfoxidation im ultravioletten Licht unterworfen. Das entstehende Sulfonsäuregemisch wurde mit Natronlauge neutralisiert. Die

⁶⁾ H. B. Hass, E. T. McBee u. P. Weber, Ind. Engng. Chem. 27, 1192 [1935]; 28, 333 [1936].

⁷⁾ F. Asinger, W. Schmidt u. F. Ebeneder, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 34 [1942]; F. Asinger, F. Ebeneder u. E. Böck, ebenda 75, 42 [1942].

Monosulfonate wurden durch Aussalzen aus wässriger Lösung mittels Natriumchlorids von den Di- und Polysulfonaten getrennt, die dabei in Lösung bleiben. Durch Extraktion des trockenen Gemisches aus Monosulfonaten und Natriumchlorid mit Isopropylalkohol wurde das reine Monosulfonat erhalten.

Das Gemisch der Monosulfonate wurde durch Alkalischmelze in ein Olefin-gemisch übergeführt. Wie Modellversuche an Hand von definierten Präparaten gezeigt haben, tritt bei der Alkalischmelze von Paraffinsulfonaten praktisch keine Verschiebung der Doppelbindung in den resultierenden Olefinen ein. Aus Dodecan-sulfonat-(1) entsteht fast ausschließlich Dodecen-(1), während aus den Sulfonaten mit Stellung der Sulfogruppe am Kohlenstoffatom 3, 4, 5 und 6 jeweils 2 bindungsisomere Olefine in etwa gleichen Mengen entstehen. Schließlich bilden sich aus dem Dodecanmonosulfonat mit Stellung der Sulfogruppe am Kohlenstoffatom 2 bei der Kalischmelze 2 bindungsisomere Olefine, Dodecen-(1) und Dodecen-(2), die etwa im Verhältnis 33 : 67 gebildet werden.

Es liegen hier wieder die gleichen Erscheinungen vor, wie sie bei der Dehydrochlorierung von Alkylhalogeniden⁸⁾ und bei der Dehydratisierung von Alkoholen⁹⁾ schon früher von uns beobachtet wurden. Auch hier bilden sich bei endständig angeordneter Funktion praktisch nur Olefine mit endständiger Lückenbindung. Befindet sich die funktionelle Gruppe am Kohlenstoffatom 2, so entstehen die beiden theoretisch zu erwartenden Olefine Δ^1 und Δ^2 etwa im Verhältnis 33 : 67, während bei weiter nach dem Molekellinnern angeordneten Substituenten die beiden theoretisch möglichen Olefine im Verhältnis 1 : 1 gebildet werden.

Es gelten im vorliegenden Falle praktisch folgende Reaktionsgleichungen:

1)	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	$\xrightarrow{\text{NaOH}}$	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$	100 %
2)	$2 \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ SO_3Na	$\xrightarrow{\text{NaOH}}$	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$	33 %
		$\xrightarrow{\text{NaOH}}$	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$	67 %
3)	$2 \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ SO_3Na	$\xrightarrow{\text{NaOH}}$	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$	50 %
		$\xrightarrow{\text{NaOH}}$	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	50 %

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes konnte aus der Verteilung der Doppelbindung in dem Gemisch der bindungsisomeren Olefine, die bei der Kalischmelze des durch Sulfoxidation von Dodecan gewonnenen Monosulfonatgemisches erhalten wurden, auf dessen Zusammensetzung geschlossen werden.

Die Ortsbestimmung der Doppelbindungen in dem Olefin-gemisch geschah durch Ozonolyse¹⁰⁾ zu Carbonsäuren. Die Zusammensetzung des so entstandenen Säuregemisches wurde durch fraktionierte Destillation der Äthylester,

⁸⁾ F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 664 [1942].

⁹⁾ F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 585 [1943].

¹⁰⁾ F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 656, 668 [1942].

in Verbindung mit der Bestimmung der Verseifungszahl der einzelnen Fraktionen, ermittelt.

Dabei ergab sich, daß die einzelnen Carbonsäurebruchstücke in etwa äquimolarem Verhältnis vorhanden waren. Demnach müssen dies auch die verschiedenen Olefine bzw. die Sulfonsäuren gewesen sein, da ja bei der Abspaltung der Sulfogruppe durch Kalischmelze immer ein äquimolares Gemisch zweier Olefine entsteht, ausgenommen beim Sulfonat mit Stellung der Sulfogruppe am Kohlenstoffatom 2.

Beschreibung der Versuche

n-Dodecan wurde durch Hochdruckreduktion von reinem *n*-Dodecanol (Schmp. 25°) bei 320° und 230 at in Gegenwart eines Nickel-Wolframsulfid-Gemisches als Katalysator hergestellt. Nach Abtrennung des Reaktionswassers wurde das Rohdodecan über eine 50-cm-Füllkörperkolonne rektifiziert. Rücklaufverhältnis 1:7, Sdp.₆ 83–84°, $d_{20} = 0.751$, Schmp. –11.5°.

Sulfoxidation: 750 ccm *n*-Dodecan, dem 2% Acetanhydrid zugesetzt waren, wurden in einem Rohr aus Uviolglas von etwa 1 m Länge und 70 mm Durchmesser mit 12 l Sauerstoff und 30 l Schwefeldioxyd pro Stde. begast. Dabei wurde gleichzeitig mit einer Osramlampe, HgHS 5000, belichtet. Die Temperatur im Rohrinnern betrug anfänglich 35–40°. Nach einiger Zeit begann sich die zunächst klare Flüssigkeit infolge beginnender Ausscheidung der im Kohlenwasserstoff unlöslichen Sulfonsäure zu trüben. Damit Hand in Hand stieg die Reaktionstemperatur langsam an. Schließlich wurde der Rohrinhalt schwarz und undurchsichtig durch die sich immer reichlicher abscheidende Sulfonsäure, die in Form von dunklen Tröpfchen die Flüssigkeit erfüllte und sich an den Gefäßwandungen niederschlug. Zu dieser Zeit erreichte die Reaktionstemperatur ein Maximum von etwa 70–80°. Die Reaktion ließ nunmehr wieder nach, woraufhin eine Klärung der Flüssigkeit eintrat, da sich die Sulfonsäuretröpfchen als untere Schicht im Rohr absetzten. Das Licht der Quecksilberlampe hatte nunmehr wieder Gelegenheit, die Reaktionslösung zu durchdringen, weshalb nach etwa 1 Stde. von neuem Reaktion einsetzte und sich das ganze Spiel wiederholte. Die im Verlauf eines Tages gebildete Rohsulfonsäure (ca. 200 g) wurde am nächsten Morgen unten abgelassen und aufgearbeitet.

Zur Trennung der Monosulfonsäuren von den gleichzeitig entstandenen Disulfonsäuren und der bei der Sulfoxidation stets auftretenden Schwefelsäure wurde wie folgt vorgefahren:

Die angefallene Rohsulfonsäure wurde mit 20-proz. Natronlauge neutralisiert und die so erhaltene Sulfonatlösung durch dreimaliges Ausschütteln mit Petroläther entölt. Nach Konzentrieren der wäßrigen Lösung wurde mit Natriumchlorid ausgesalzen. Hierbei fallen nur die Monosulfonate aus, während die viel leichter löslichen Disulfonate und die beigemischten anorganischen Salze in Lösung bleiben. Das ausgeschiedene Monosulfonat wurde i. Vak. bei 80° getrocknet und sodann mit Isopropylalkohol extrahiert. Damit wurde einerseits eine Befreiung von dem anhaftenden Natriumchlorid erreicht und andererseits eine nochmalige Abtrennung von eventuell noch in kleiner Menge anwesenden und in Alkohol unlöslichen Disulfonaten erzielt. Der isopropylalkoholische Extrakt hinterließ beim Abdampfen reines Dodecanmonosulfonat.

Kalischmelze des Monosulfonatgemisches: 537 g Dodecansulfonat und 1300 g eines eutektischen Gemisches von 60% NaOH und 40% KOH wurden in einer Kupferblase, die mit einem Eisenküller versehen war, i. Vak. bei 12 Torr langsam bis auf 380° erhitzt; als Heizung diente ein Heizkorb, um örtliche Überhitzung durch Gasbrenner zu vermeiden. Die Reaktion setzte bei 170–180° ein, verlief bei etwa 300° über längere Zeit ziemlich konstant und hörte auf, als schließlich 380° erreicht waren.

Rohölanfall = 309 g, entspr. einer Ausbeute von 93%.

Das Dodecengemisch wurde mit Wasser gewaschen und nachher mit einer Raschig-Kolonne mit versilbertem Vakuummantel bei 3 mm und einem Rücklaufverhältnis von 1:15 rektifiziert. Sdp. 70–71°, Jodzahl 149 (ber. für Dodecylen 151), Ausb. 91% des eingesetzten Gemisches bindungsisomerer Dodecene. $d_{20} = 0.759$, $n_D^{20} = 1.4338$.

Oxydative Ozonolyse: 195 g des Dodecylengemisches wurden in 150 ccm Petroläther gelöst, bei -5° $12\frac{1}{2}$ Stunden ozonisiert (5.6 g Ozon/Stde.) und das Ozonid (285 g nicht ganz frei von Lösungsmittel) bei 95° unter Rühren in eine Suspension von 600 g Silberoxyd in 2400 ccm 10-proz. Natronlauge langsam eingetropft und über Nacht bei gleicher Temperatur gehalten. Alsdann wurden bei etwa 50–60° 1000 g konz. Salpetersäure langsam einfließen gelassen, zwei weitere Stunden gerührt und nach dem Erkalten die Fettsäuren in Petroläther aufgenommen und mit methanolischer Kalilauge behandelt. Nach Abtrennung des Unverseifbaren = 2.8 g wurde die Lösung bis auf 1 l eingeeengt und anschließend 12 Stdn. mit Pentan extrahiert. Es konnten aus der Seifenlösung nur noch Spuren von Neutralöl abgeschieden werden. Die wäßrige Schicht wurde darauf angesäuert, die ausgefallenen Fettsäuren in Pentan aufgenommen, die Pentanlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz abgegast. Als Rückstand verblieben 161 g eines Fettsäuregemisches mit der Säurezahl 375.

Veresterung des Säuregemisches: 100 g Säuregemisch wurden in einem Rundkolben mit aufgesetzter Halbmeterkolonne mit Äthanol in Gegenwart von frisch aktiviertem Wofatit P und Benzol verestert. Während der Veresterung ging zunächst ein Azeotrop, bestehend aus 7.7% Wasser, 18.3% Äthanol und 74.0% Benzol, bei 65° über. Nach Beendigung der Veresterung stieg die Temperatur auf 68° an, und es folgte ein Azeotrop von 67.8% Benzol und 32.2% Äthanol, und schließlich destillierte reines Äthanol bei 78.3% ab. Das Rücklaufverhältnis wurde 1:15 gewählt und die Destillationsgeschwindigkeit so gehalten, wie Wasser bei der Veresterung entstand. Lästiges Stoßen im Veresterungskolben durch die Gegenwart des Wofatits konnte durch kräftiges Rühren der Mischung vermieden werden.

Der Rückstand wurde anschließend bei verminderter Druck rektifiziert, und aus den Esterzahlen der einzelnen Fraktionen wurde mit Hilfe der Mischungsgesetz die Zusammensetzung des jeweiligen Gemisches errechnet.

Tafel 1 Seite 1042 zeigt das Ergebnis einer solchen Rektifikation.

Geringe Mengen an Ester im Gemisch mit wenig Äthanol, die in der zwischen Kolonne und Vakumpumpe eingeschalteten Kühlfaile kondensiert waren, wurden nach Bestimmung des Gewichtes und der Säurezahl als C_6 -Ester angesehen und entsprechend bei der Berechnung verwertet, da ja das Säuregemisch nach der Reinigung praktisch frei von Valeriansäure sein muß. Die Isomerenverteilung zeigt also, daß der Substitutionsverlauf

C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
17.6	18.6	17.9	19.4	18.1	8.4

bei der Sulfoxidation in Bezug auf die Isomerenbildung praktisch nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten verläuft wie bei der Chlorierung, Sulfochlorierung und Nitrierung.

Alkalischmelze von Dodecansulfonaten

Um zu beweisen, daß die Alkalischmelze im Sinne einer eindeutigen Abspaltung ohne Verschiebung der Doppelbindung zum entsprechenden Olefin führt, wurden Modellversuche mit definierten Sulfonaten angestellt.

Dodecan-(1)-sulfonat: Die Alkalischmelze des Dodecan-(1)-sulfonats unter gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, ergab mit 91-proz. Ausbeute Dodecylen-(1). Jodzahl = 150.0 (Theorie 151). $d_{20} = 0.759$. Die Ozonisation und oxydative Abspaltung führte zu reiner Undecylsäure der Säurezahl 301 (Theorie 302), Schmp. 27° (Lit. 28.5°).

Tetradecan-(1)-sulfonat: Aus Tetradecan-(1)-sulfonat konnte auf gleiche Weise mit 89-proz. Ausbeute Tridecylen-(1) erhalten werden. Jodzahl 129.5 (Theorie 129.5).

Tafel 1. Ergebnis der Rektifikation der Äthylester, ausgehend von 100 g bei der oxydativen Ozonolyse des Dodecengemisches aus der Kalischmelze erhaltenen Fettsäuregemisches

Frakt. Siedebereich °C	Gewicht in g	VZ.	Nach der Mischungs- regel berechnet g	C-Zahl	Insgesamt	Mol-%
-168	6.69	389	6.69	6		
168-172	6.75	377	4.44 2.31	6 7	13.02 g C ₆ + 3.37 g C ₆ aus Kühlfaelle	17.6
172-185	6.62	364	1.89 4.73	6 7		
185-188	3.31	351	2.96 0.35	7 8		
188-189	3.03	348	2.38 0.45	7 8	19.10 g C ₇	18.6
189-191	2.89	344	1.86 1.03	7 8		
191-198	4.39	341	2.37 2.02	7 8		
198-211	3.86	339	1.79 2.07	7 8		
211-213	3.90	331	0.70 3.20	7 8	19.88 g C ₈	17.9
213-214	3.45	326	3.45 3.08	8 8		
214-218	4.53	318	1.45 1.82	9 8		
218-219	4.14	312	2.32 1.19	9 8		
219-223	3.71	309	2.52 0.86	9 8	23.46 g C ₉	19.4
223-226	4.30	306	3.44 0.16	9 8		
226-232	4.09	302	3.93 3.54	9 9		
232-233	4.13	298	0.59 2.21	10 9		
233-236	3.57	293	1.36 1.79	10 9	23.48 g C ₁₀	18.1
236-244	4.71	288	2.92 1.49	10 9		
244-249	3.91	288	2.42 0.77	10 9		
249-251	3.25	285	2.48 4.17	10 10		
251-257	4.42	279	0.25 0.88	11 10	11.57 g C ₁₁	8.4
257-258	1.32	274	0.44 5.36	11 10		
258-fällt	9.65	272	4.29 3.30	11 10		
Rückstand	9.89	268	6.59	11		

Die Aufspaltung des Ozonids führte zu reiner Tridecylsäure, die strahlig kristallin erstarrte, S. Z. = 256 (Theorie 252), Schmp. 40° (Lit. 44°).

Tetradecan-(2)-sulfonat: 100 g Tetradecanol-(2) (hergestellt durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des *n*-Dodecylbromids mit Acetaldehyd) wurden durch Einleiten von Bromwasserstoffssäure bei 80–85° in das 2-Brom-tetradecan übergeführt. Dieses wurde mit Natriumsulhydrat in methanolisch-isopropylalkoholischer Lösung zum 2-Mercapto-tetradecan umgesetzt¹¹⁾), welches mittels Ozons zur Tetradecan-sulfon-säure-(2) oxydiert wurde.

Die Kalischmelze wurde wie früher durchgeführt. Aus 68 g des Natriumsalzes der Tetradecan-sulfonsäure-(2) erhielt man schließlich 27 g Tetradecengemisch, das bei der oxydativen Ozonolyse 18.1 g Säuregemisch von der Säurezahl 273.0 ergab. Aus dieser Säurezahl errechnet sich – unter der Annahme, daß nur Laurinsäure und Tridecylsäure gebildet wurde – ein Verhältnis von etwa 62:38*).

153. Willy Logemann, Lorenzo Caprio, Luigi Almirante und Alberto Meli: Vereinfachte Rauwolfia-Alkaloid-Modelle, II. Mitteil.¹⁾: Über die Darstellung von Derivaten des 17.19-Dimethoxy-18-hydroxy-15.16.17.18.19.20-hexadehydro-yohimbans

[Aus dem Istituto Carlo Erba per Ricerche Terapeutiche, Milano]
(Eingegangen am 27. Dezember 1955)

Es wird die Synthese des 17.19-Dimethoxy-18-hydroxy-15.16.17.18.19.20-hexadehydro-yohimbans und einiger seiner Ester beschrieben. Sie unterscheiden sich in der pharmakologischen Wirkung vollkommen von den Fettsäureestern der entspr. 17-Methoxy-Verbindung und verhalten sich wie ein sehr schwach wirksames Reserpin.

In der I. Mitteilung¹⁾ haben wir über Fettsäureester des 17-Methoxy-18-hydroxy-15.16.17.18.19.20-hexadehydro-yohimbans berichtet. Diese Ester zeigen am anästhesierten Hund sowohl eine Blutdrucksenkung als auch eine Adrenalin-Umkehrung und ein Verschwinden des Carotissinus-Reflexes, ähnlich wie man es bei den Gesamtalkaloiden von Rauwolfia-Spezies festgestellt hat.

Bei der Verfolgung dieser Arbeiten haben wir den Einfluß weiterer Sauerstoffgruppen im Ring E auf die pharmakologische Wirkung dieser Substanzen untersucht. Es wird nicht sehr leicht sein, eine Carboxygruppe, wie sie beim Reserpin vorhanden ist, einzuführen, weil wir bei dem von uns gewählten Syntheseweg nach Hahn und Mitarbb.²⁾ von einer substituierten Phenylbrenztraubensäure ausgehen und die Substitution durch eine Carboxygruppe schwierig ist. Aus diesem Grunde haben wir das 17.19-Dimethoxy-18-hydroxy-15.16.17.18.19.20-hexadehydro-yohimban (I) hergestellt, eine Verbindung, die im Ring E eine zusätzliche OCH_3 -Gruppe enthält. Bei der Synthese haben

¹¹⁾ F. Asinger, H. Eckoldt u. G. Richter, J. prakt. Chem. IV, Bd. 2, 240 [1955].

^{*)} Diese Arbeit wurde im Jahre 1944 im Hauptlaboratorium der Leuna-Werke ausgeführt.

¹⁾ I. Mitteil.: W. Logemann, L. Almirante, L. Caprio u. A. Meli, Chem. Ber. 88, 1952 [1955].

²⁾ a) G. Hahn u. H. Werner, Liebigs Ann. Chem. 520, 123 [1935]; b) G. Hahn u. A. Hansel, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2192 [1938].