

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 4

S. 755—1000

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und WALTER BEETZ<sup>1)</sup>

## Über die bindungsisomerisierende Wirkung der Schwefelsäure bei der Alkylierung des Benzols mit Hepten-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle  
und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

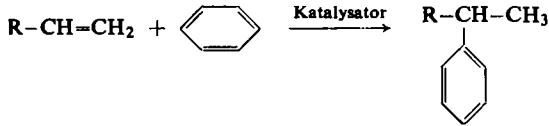
(Eingegangen am 3. November 1958)

Es wurden die vier isomeren Phenylheptane synthetisiert und ihre Infrarotabsorption im Bereich zwischen 5000 und 400/cm untersucht. Unter 700/cm zeigen die einzelnen Isomeren charakteristische Banden, die ihre Identifizierung in Gemischen ermöglichen. Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte bei der Alkylierung von Benzol mit Hepten-(1) unter Verwendung von verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren als Katalysator ergab, daß stets alle theoretisch möglichen Isomeren in etwa äquimolaren Verhältnissen gebildet werden und daß es nicht möglich ist, bei Verwendung definierter Olefine zu einheitlichen Reaktionsprodukten zu gelangen. — Dieses Resultat stellt die gegenteiligen Befunde von LENNEMAN und Mitarbb. richtig, wonach bei der Alkylierung von Benzol mit  $\Delta^1$ -Olefinen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nur 2-Phenyl-alkane entstehen, und zeigt, daß ihre Ergebnisse auf unzureichende infrarotspektroskopische Untersuchungen zurückzuführen sind.

Die Alkylierung von Benzol oder Phenol mit höhermolekularen Olefinen spielt heute in der Technik zur Herstellung von Zwischenprodukten für die Erzeugung vollsynthetischer Wasch- und Textilhilfsmittel vom Typus der Arylsulfonate bzw. der nicht ionogenen Alkylphenol-Polyglykoläther eine beachtliche Rolle. Meist verwendet man als olefinische Komponente Tetra- bzw. Pentapropen oder auch Diisobuten. Als Alkylierungskatalysatoren dienen konz. Schwefelsäure, wasserfreies Aluminiumchlorid sowie Fluorwasserstoffsäure. Außer den Polymerisationsprodukten von Propen und Isobuten gewinnen die in den Primärprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese mit Eisenkatalysatoren vorhandenen höhermolekularen nahezu unverzweigten  $\Delta^1$ -Olefine passenden Siedebereiches als Alkylierungskomponenten immer größeres Interesse.

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. Halle 1958.

Bei der Alkylierung von Benzol mit solchen Olefinen müßten, unter Bedingungen, bei denen keine simultan verlaufende, durch das alkylierende Agens hervorgerufene Doppelbindungsisomerisierung vor sich geht, praktisch ausschließlich 2-Phenyl-alkane entstehen, denn die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Im gegenteiligen Falle käme es zur Bildung von Gemischen stellungsisomerer Phenylalkane, in denen die Phenylgruppe über die ganze Kohlenstoffkette verteilt ist. Da die kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Arylsulfonaten in einem beachtlichen Ausmaß von der Stellung der Sulfophenylgruppe in der Paraffinkette abhängig sind<sup>2)</sup>, ist es von erheblichem praktischem Interesse, die bindungs-isomerisierende Wirkung der für die Alkylierung verwendeten Katalysatoren kennenzulernen.

Bei Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator tritt in Abwesenheit von Chlorwasserstoff keine Bindungsisomerisierung ein. IPATIEFF und Mitarbb.<sup>3)</sup> fanden, daß bei der Alkylierung von Benzol mit Penten-(1) in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid ausschließlich 2-Phenyl-pentan entsteht. Indessen haben die gleichen Autoren über eine mit Isomerisierung verbundene Alkylierung von Benzol mit Olefinen unter Verwendung von konz. Schwefelsäure als Katalysator berichtet<sup>3)</sup>. Sie stellten eindeutig fest, daß z. B. bei der Alkylierung von Benzol mit Penten-(1) in Gegenwart von Schwefelsäure ein Gemisch aus 2- und 3-Phenyl-pentan erhalten wird.

Damit in voller Übereinstimmung stehen auch die später von P. BAUMGARTEN erzielten Resultate bei der Sulfurierung von Olefinen<sup>4)</sup>. Bei der Addition von konz. Schwefelsäure an Dodecen-(1) tritt auch noch bei Temperaturen unter Null Grad starke Bindungsisomerisierung ein unter Bildung der verschiedenen theoretisch möglichen Dodecylschwefelsäuren.

Vor wenigen Jahren haben W. L. LENNEMAN, R. D. HITES und V. I. KOMAREWSKY<sup>5)</sup> abermals die schwefelsäurekatalysierte Alkylierung von Benzol mit höhermolekularen geradzahigen  $\Delta^1$ -Olefinen von Octen-(1) bis Octadecen-(1) untersucht und gefunden, daß nur 2-Phenyl-alkane entstehen, daß also dabei keine Bindungsisomerisierung stattfindet.

Die Konstitution der jeweiligen Alkylierungsprodukte wurde auf infrarotspektroskopischem Wege ermittelt, und zwar durch Vergleich der Spektren der Alkylate mit Spektren aus dem API \*)-Katalog.

Aus der Tatsache, daß das Spektrum des 2-Phenyl-octans sich als identisch erwies mit dem des Alkylates aus Benzol und Octen-(1), ferner das definierte 3-Phenyl-pentan bei 12.8  $\mu$  eine Bande zeigt, die im Spektrum des entsprechenden Alkylierungsproduktes nicht beobachtet werden konnte, schlossen sie, daß bei der Alkylierung einheitliche Verbindungen entstehen und die Doppelbindung während der Alkylierung nicht wandert. Zu den früheren,

\*) American Petroleum Institute Research Project 44.

2) Vgl. W. GRIESS, *Fette, Seifen* einschl. Anstrichmittel **57**, 24, 168, 236 [1955]; F. W. GRAY, I. F. GERECHT und I. J. KREMS, *J. org. Chemistry* **20**, 511 [1955].

3) V. N. IPATIEFF, H. PINES und L. SCHMERLING, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 912 [1936]; *J. org. Chemistry* **5**, 253 [1940].

4) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **75**, 977 [1942]; **76**, 213 [1943].

5) *J. org. Chemistry* **19**, 463 [1954].

von IPATIEFF und Mitarbb. erhaltenen gegensätzlichen Resultaten nahmen die Autoren keine Stellung.

Kurz darauf wurden die Versuchsergebnisse von LENNEMAN und Mitarbb. von F. W. GRAY, I. F. GERECHT und I. J. KREMS<sup>6)</sup> in Frage gestellt. Die letzteren Forscher, welche die Deutung der infrarotspektroskopischen Aufnahmen von LENNEMAN und Mitarbb. kritisierten, brachten aber keine experimentellen Unterlagen für ihre gegenteilige Meinung bei.

Wir haben daher im Hinblick auf die erhebliche praktische Bedeutung dieses Problems zur Klärung der unterschiedlichen Auffassungen eine eingehende Untersuchung durchgeführt. Gleichzeitig haben wir versucht, die Frage zu beantworten, ob es, falls konz. Schwefelsäure unter den üblichen Alkylierungsbedingungen bindungs-isomerisierend wirkt, vielleicht gelingt, die Alkylierung mit verdünnterer Säure ohne Isomerisierung verlaufen zu lassen. Zunächst mußte ein Weg gesucht werden, der einwandfrei gestattet, im Alkylierungsprodukt die zu erwartenden Isomeren nebeneinander nachzuweisen. Obwohl wir von vornherein ebenfalls an der Eindeutigkeit der infrarotspektroskopischen Ergebnisse von LENNEMAN und Mitarbb. Zweifel hegten, schien es uns dennoch möglich, auf diesem Wege eine einwandfreie Entscheidung zu treffen. Als Modell für unsere Untersuchungen wählten wir die Alkylierung des Benzols mit Hepten-(1) unter Verwendung verschieden konzentrierter Schwefelsäuren. Zunächst wurden die theoretisch möglichen Phenylheptane synthetisiert, ihre IR-Spektren aufgenommen und geprüft, ob diese spezifische Banden von ausreichender Intensität besitzen, welche die einzelnen Isomeren in den Gemischen zu identifizieren gestatten. Nachdem festgestellt war, daß auf diese Weise die einzelnen Verbindungen nachgewiesen werden können, wurden die IR-Spektren der unter wechselnden Bedingungen erhaltenen Alkylierungsprodukte mit den Spektren der definierten Phenylheptane bzw. ihrer Modellmischungen verglichen. Weiterhin wurde Hepten-(1) für sich unter alkylierenden Bedingungen sulfuriert, die gebildeten Schwefelsäureester verseift, die erhaltenen Alkohole durch Oxydation in die entsprechenden Ketone übergeführt und diese nach einem schon früher angegebenen Weg<sup>7)</sup> auf ihre Zusammensetzung untersucht.

#### DARSTELLUNG DER ISOMEREN PHENYLHEPTANE

Obwohl das 1-Phenyl-heptan bei der Alkylierung nicht zu erwarten ist, haben wir es dennoch in den Kreis der Untersuchungen mit einbezogen. Ausgehend von Önanthensäurechlorid wurde durch Reaktion mit Benzol nach Friedel-Crafts in Gegenwart von wasserfreiem  $AlCl_3$  n-Hexyl-phenyl-keton hergestellt, das auf dem Wege über das Hydrazon durch Reduktion nach WOLFF-KISHNER<sup>8)</sup> mit KOH bei 195° in das 1-Phenyl-heptan übergeführt werden konnte.

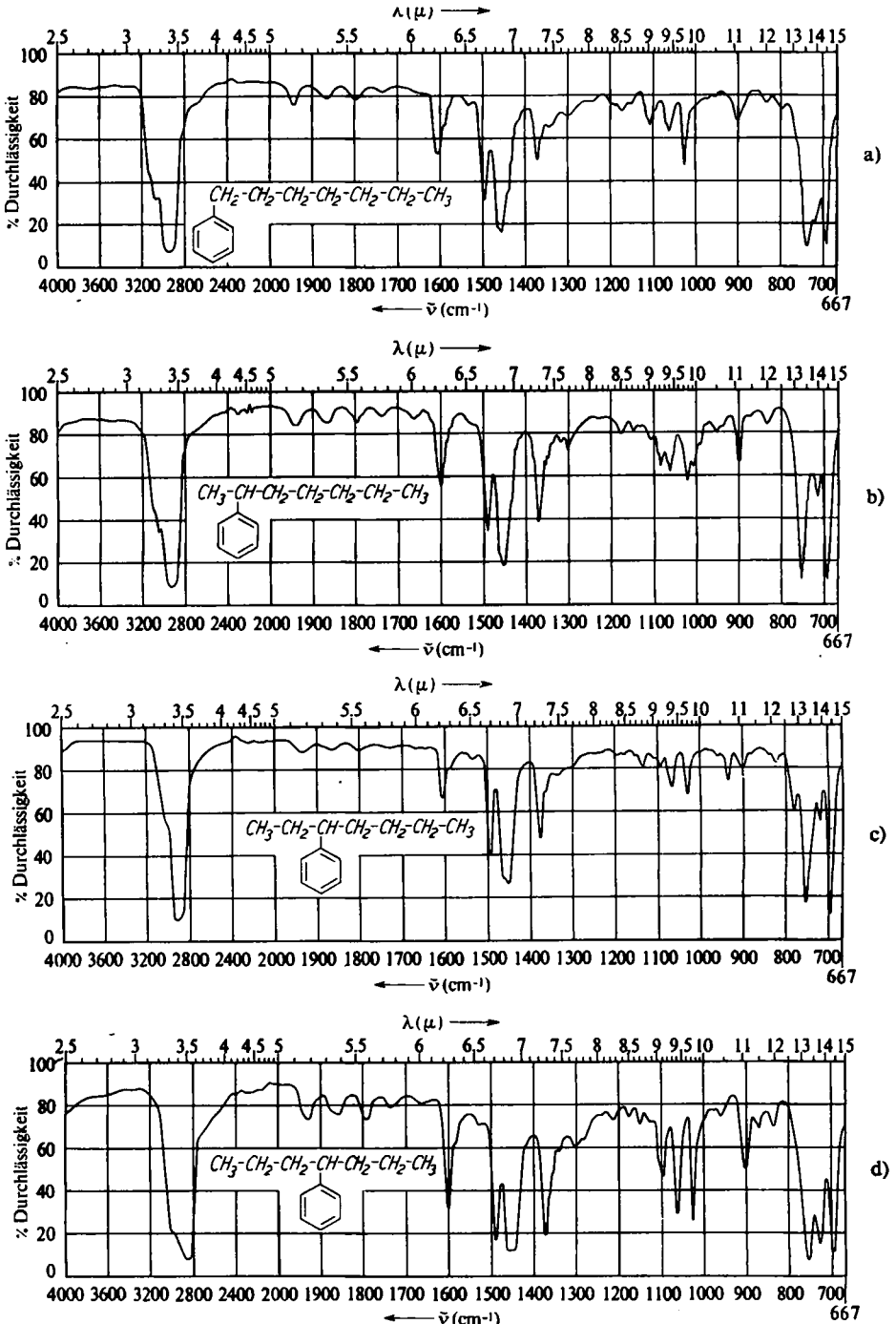
Die Herstellung der sekundären Phenylheptane erfolgte in Anlehnung an H. GILMAN und R. N. MEALS<sup>9)</sup> aus den entsprechenden tertiären Phenylheptanolen durch Dehydratisierung mit 60-proz. Schwefelsäure und anschließende Hydrierung der so gewonnenen Phenylheptene mit Raney-Nickel bei Temperaturen nicht höher als 20°.

<sup>6)</sup> J. org. Chemistry 20, 511 [1955].

<sup>7)</sup> F. ASINGER, G. GEISELER und W.-D. WIRTH, Chem. Ber. 90, 1987 [1957]; vgl. W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

<sup>8)</sup> D. TODD, Org. Reactions 4, 378 [1948].

<sup>9)</sup> J. org. Chemistry 8, 140 [1943].



Abbild. 1. Infrarotspektren der isomeren Phenyl-n-heptane  
 a) 1-Phenyl-, b) 2-Phenyl-, c) 3-Phenyl-, d) 4-Phenyl-n-heptan

Die Carbinole ließen sich ohne Schwierigkeit durch Grignard-Reaktion aus den entsprechenden Ketonen und Alkylbromiden gewinnen. Sämtliche Phenylheptane wurden nach destillativer Vorreinigung über ein hochaktives Silicagel (Supergel) durch Säulenchromatographie feingereinigt. Ihre Kennzahlen vermittelt Tab. 1.

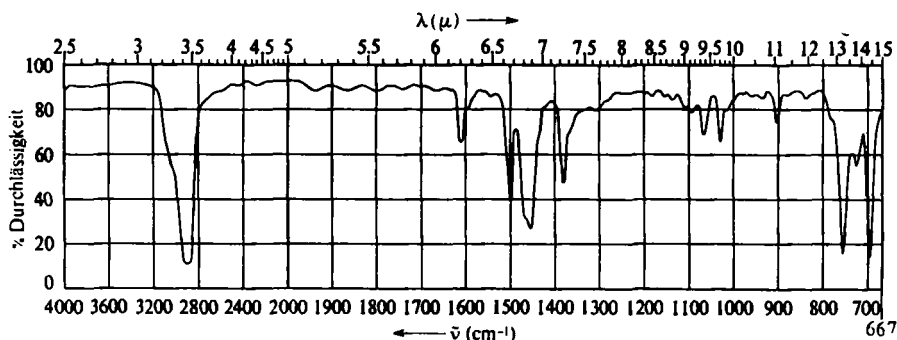
Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der isomeren Phenylheptane

Kohlenwasserstoff	Sdp. °C bei 748 Torr	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
1-Phenyl-heptan	238	0.8561	1.4860
2-Phenyl-heptan	226	0.8563	1.4860
3-Phenyl-heptan	222	0.8572	1.4864
4-Phenyl-heptan	219	0.8574	1.4867

Die Infrarotspektren aller Isomeren im NaCl-Prismenbereich sind in Abbild. 1 wiedergegeben. Wie zu erkennen ist, ähneln sie einander sehr und unterscheiden sich nur in einigen intensitätsschwachen Banden.

3-Phenyl-heptan weicht vom 2-Phenyl-heptan durch die Bande bei 784/cm ab, während das 4-Phenyl-heptan sich von beiden durch die Bande bei 730/cm unterscheidet. Diese Banden sind nach SEIDEL<sup>10)</sup> charakteristisch für die Schwingung der Äthyl- bzw. Propylgruppe.

In Abbild. 2 ist das IR-Spektrum der äquimolaren Mischung der 3 sekundären Isomeren dargestellt. Das Spektrum ist völlig unspezifisch, unterscheidet sich von dem des 2-Phenyl-heptans praktisch kaum und läßt die spezifischen Banden der beiden anderen Isomeren auch nicht andeutungsweise erkennen.



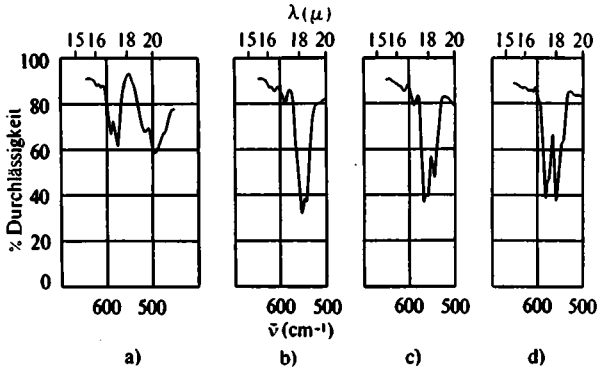
Abbild. 2. Infrarotspektrum einer äquimolaren Mischung von 2-Phenyl-, 3-Phenyl- und 4-Phenyl-heptan

Damit ist also gezeigt, daß es in dem oben verwendeten Frequenzbereich nicht möglich ist, die einzelnen Isomeren nachzuweisen, vor allem dann nicht, wenn die Gemische sehr stark von der äquimolaren Zusammensetzung abweichen. Gleich-

<sup>10)</sup> H. SEIDEL, Landolt-Börnstein, 6. Aufl. I/2 S. 353, Verlag Springer, Heidelberg 1951.

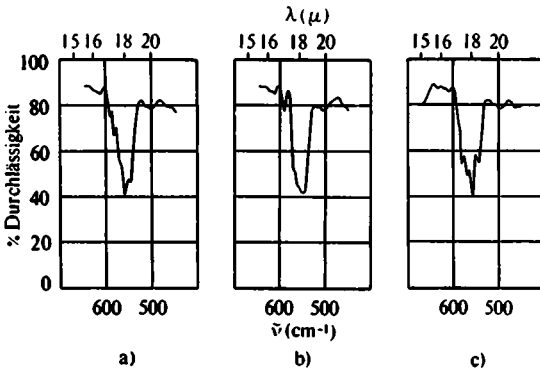
zeitig ist damit eindeutig dargetan, warum LENNEMAN und Mitarbeiter die von ihnen als nicht vorhanden erachteten Isomeren nicht finden konnten.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse im Bereich zwischen 700 und 500/cm. Wie die Spektren in Abbild. 3 zeigen, unterscheiden sich die 4 Isomeren ganz charakteristisch. Das Spektrum des 1-Phenyl-heptans besitzt 2 Banden bei 590 und 575/cm.



Abbild. 3. Infrarotspektren der 4 isomeren Phenyl-n-heptane im Bereich von 600–500/cm  
a) 1-Phenyl-, b) 2-Phenyl-, c) 3-Phenyl-, d) 4-Phenyl-n-heptan

Im Spektrum des 2-Phenyl-heptans ist die Bande bei 590/cm zwar ebenfalls vorhanden, zusätzlich treten aber die eng beieinanderliegenden, deutlich ausgeprägten Banden bei 553 und 544/cm auf. 3-Phenyl-heptan hat im selben Frequenzbereich außer einer gleichen Bande bei 590/cm 3 Banden bei 570, 563 und 547/cm. Das 4-Phenyl-heptan schließlich ist durch 2 scharfe Banden bei 583 und 558/cm gekennzeichnet. In Abbild. 4



Abbild. 4. Infrarotspektren äquimolarer Isomerengemische  
a) 2-, 3- und 4-Phenyl-heptan b) 2- und 3-Phenyl-heptan c) 3- und 4-Phenyl-heptan

sind die Spektren verschiedener Gemische jeweils im äquimolaren Verhältnis wiedergegeben. Das ternäre Gemisch zeigt vier deutliche Banden, von denen die beiden bei 583 und 558/cm das 4-Phenyl-heptan und die bei 547/cm das 3-Phenyl-heptan ein-

wandfrei erkennen lassen. Die Bande des 2-Phenyl-heptans ist jedoch so stark überagert, daß auf die Gegenwart dieses Isomeren aus dem Spektrum nicht geschlossen werden kann. Selbst im binären Gemisch des 2- und 3-Phenyl-heptans sind die charakteristischen Banden nur andeutungsweise zu erkennen. Somit bleibt für den Nachweis des 2-Isomeren nur die Bande bei 590/cm, die aber auch im Spektrum des 3-Isomeren vorhanden ist. Da sie jedoch im Gemisch des 3- und 4-Phenyl-heptans infolge Überlagerung nicht sichtbar wird, muß die Intensität dieser Bande auch im ternären Gemisch im wesentlichen vom 2-Phenyl-heptan verursacht sein, gibt also einen indirekten Hinweis für das Vorhandensein dieses Isomeren. Damit ist es also möglich, alle 3 sekundären Phenylheptane, wenn sie in nicht zu geringen Mengen vorliegen, sicher nachzuweisen.

#### ALKYLIERUNG DES BENZOLS MIT HEPTEN-(1) UND UNTERSUCHUNG DER REAKTIONSPRODUKTE

Für die Alkylierungsversuche wurde reines, auch von Spuren Thiophen befreites Benzol verwendet. Die Schwefelsäure war ein Handelsprodukt üblicher Reinheit. Die Herstellung des Heptens-(1) erfolgte nach der von E. B. HERSHBERG<sup>11)</sup> beschriebenen Methode durch Eintropfen von Allylbromid in eine Ätherlösung von Butylmagnesiumbromid, wobei die Zugabegeschwindigkeit so bemessen war, daß der Äther gerade immer gelinde siedete. Das Ende der Reaktion zeigte sich durch heftiges Aufsieden und Ausbilden zweier Schichten an. Nach Zersetzung mit Wasser ergab die Aufarbeitung und fraktionierte Destillation des Rohproduktes reines Hepten-(1) in einer Ausbeute von etwa 60%. Das Trocknen der Ätherlösung mußte über Natriumsulfat vorgenommen werden, da bei Verwendung von Calciumchlorid ein Produkt erhalten wird, dessen Brechungsindex deutlich höher liegt als nach der Trocknung mit Natriumsulfat. Das IR-Spektrum zeigt in diesem Falle eine sehr deutlich ausgeprägte Fremdbande bei 780/cm, die im Spektrum des reinen Hepten-(1) nur andeutungsweise vorhanden ist. Nach M. L. SHERRILL und Mitarbb.<sup>12)</sup> soll Calciumchlorid die Peroxydbildung der Olefine katalysieren. Der spektroskopische Befund spricht sehr dafür.

Die Alkylierungsbedingungen, wie Temperatur, Benzol- und Schwefelsäuremenge haben wir den von LENNEMAN und Mitarbb. gewählten angepaßt, um dadurch bessere Vergleichsmöglichkeiten zu haben. Der auf 3° abgekühlten Mischung aus Benzol und Schwefelsäure ließen wir unter schnellem Rühren Hepten-(1) mit einer solchen Geschwindigkeit zutropfen, daß die Temperatur nicht über 4° anstieg. Die dafür erforderliche Zeit lag bei allen Versuchen im Durchschnitt bei etwa 45 Minuten. Nach Beendigung der Alkylierung wurde die Säure abgetrennt und die organische Schicht zunächst mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (2:1) und darauf mit einer wäßrig-methanolischen Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach destillativer Entfernung der restlichen Lösungsmittel wurde der Rückstand i. Vak. rektifizierend destilliert. Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta 17, 351 [1934].

<sup>12)</sup> M. L. SHERRILL, K. E. MAGER und C. F. WALTER, J. Amer. chem. Soc. 56, 976 [1934].

Tab. 2. Alkylierung mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure  
Mol.-Verhältnis Hepten: Benzol = 1:4

	Schwefelsäure-Konzentration in %					
	100	98	96	94	92	91
Menge H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in g	50	51	42	43	44	44.5
Hepten-(1) in g	24.5	24.5	19.6	19.6	19.6	19.6
Benzol in g	78	78	62	62	62	62
Reaktionstemperatur in °C	3-4	3-4	3-4	3-4	4-6	3-4
Reaktionszeit in Min.	70	55	45	50	45	40
Monoalkylbenzol in g	34.1	33.0	27.0	27.7	25.3	2.4
Ausb. in % d. Th.	77.5	75.0	76.9	78.9	72.2	6.8
Sdp.	99-101	98-100	92-97	94-97	94-98	94-95
bei Torr	11	11	10	10	10	9-10
$n_D^{20}$	1.4862	1.4861	1.4862	1.4862	1.4862	1.4832

Wie zu ersehen ist, verläuft die Alkylierung bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen zwischen 100 und 94 Gew.-% gleich schnell und mit gleicher Ausbeute. Bei Verwendung 92-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt schon eine merkliche Verschlechterung der katalytischen Wirksamkeit ein, während 91-proz. Säure kaum noch zu alkylieren vermag. Auch unterscheidet sich dieses nur in geringen Mengen entstehende Alkylat von den anderen durch einen wesentlich niedrigeren  $n_D$ -Wert. Mit 90-proz. Säure konnte überhaupt keine Alkylierung mehr beobachtet werden. Das entstandene Reaktionsprodukt erwies sich als ein Gemisch aus Mono- und Diheptylsulfat und Polymerisationsprodukten des Heptens.

Obwohl durch rektifizierende Destillation die Trennung der Isomeren wegen der zu dicht beieinanderliegenden Siedepunkte schwer möglich ist, war zu erhoffen, daß in einzelnen Fraktionen eine merkliche Konzentrationsverschiebung der Isomeren gegenüber dem unfraktionierten Alkylat erreicht wird, um dadurch die infrarotspektroskopische Identifizierung zu erleichtern. Dies hat sich bestätigt. Wie aus den Daten der Tab. 3 zu ersehen ist, zeigen die Fraktionen einen geringfügigen Unterschied, sowohl im Siedeverhalten als auch im Brechungsindex, womit bereits ein erster Hinweis vorliegt, daß das Alkylierungsprodukt nicht einheitlich ist.

Tab. 3. Rektifizierende Destillation eines Alkylates (17 g)

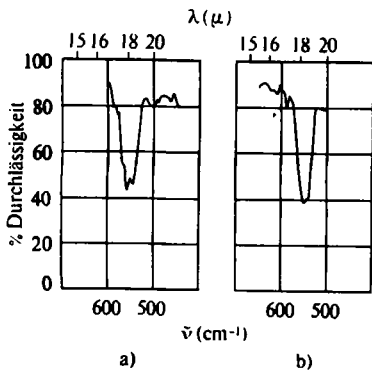
Frakt.	Sdp./10 Torr	g	$n_D^{20}$
1	92-94°	5.0	1.4863
2	94-96°	5.5	1.4862
3	96-97°	6.1	1.4860

Daß sämtliche in der Arbeit hergestellten Alkylierungsprodukte untereinander gleich sind und aus Gemischen aller sekundären Phenylalkane bestehen, hat die infrarotspektroskopische Analyse einwandfrei erbracht. Im folgenden sollen als Beleg dafür nur die Untersuchungsbefunde zweier Alkylate näher besprochen werden.

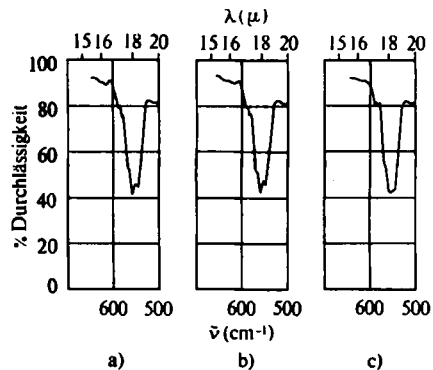
In Abbild. 5 sind die Spektren des in Gegenwart von 100-proz. Schwefelsäure gewonnenen Alkylats bzw. der durch rektifizierende Destillation aus ihnen erhaltenen Fraktionen dargestellt. Wie aus dem Spektrum des Gesamtproduktes zu ersehen war,



kann bereits ohne Fraktionierung das Vorhandensein von 4-Phenyl-heptan durch die Bande bei 583 und 557/cm und von 3-Phenyl-heptan durch die Bande bei 547/cm als eindeutig gesichert angesehen werden. Das Substanzgemisch ist in seiner Zusammensetzung nahezu identisch mit dem äquimolaren Modellgemisch (Abbild. 4). Wesentlich besser lassen sich jedoch die Isomeren in den Spektren der Fraktionen erkennen. In Fraktion 1 sind die Banden des 4-Phenyl-heptans deutlich ausgeprägt. Das 3-Phenyl-heptan zeigt sich vor allem durch die Bande bei 547/cm, während die Bande bei 570/cm nur als schwache Schulter angedeutet ist. Das 2-Phenyl-heptan kann auf Grund der Bande bei 590/cm ebenfalls als vorhanden angesehen werden, diese ist jedoch im Vergleich zu der im Spektrum des äquimolaren Gemisches wesentlich schwächer. Aus dem Spektrum der Fraktion 2 folgt, daß das 4-Phenyl-heptan nur noch in untergeordneter Menge zugegen sein kann, da dessen charakteristische Banden fehlen. Die Bande bei 553/cm beweist die Gegenwart des 2-Phenyl-heptans, während die starke Bande bei 590/cm besagt, daß neben dem 2-Isomeren noch erhebliche Anteile des 3-Isomeren vorhanden sind. Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Alkylat, das mit 92-proz. Schwefelsäure hergestellt ist. Aus den in Abbild. 6 dargestellten Einzelspektren ist eindeutig zu entnehmen, daß auch hier sämtliche sekundären Isomeren vorhanden sind.



Abbild. 5. Infrarotspektren eines mit 100-proz. Schwefelsäure gewonnenen Alkylates aus Benzol und Hepten-(1).  
a) Frakt. 1 Sdp.<sub>11</sub> 99–100°  
b) Frakt. 2 Sdp.<sub>11</sub> 100–101°



Abbild. 6. Infrarotspektren eines mit 92-proz. Schwefelsäure gewonnenen Alkylates aus Benzol und Hepten-(1).  
a) Frakt. 1, b) Frakt. 2, c) Frakt. 3

Das gleiche trifft auch zu für das nur in geringer Ausbeute erhaltene Alkylat bei Verwendung von 91-proz. Säure. Obwohl die Alkylierung von der Schwefelsäure kaum noch katalysiert wird, ist der isomerisierende Einfluß gegenüber dem der höher konzentrierten Säure nicht geringer geworden.

#### SULFIERUNG VON HEPTEN-(1) MIT 90-PROZ. SCHWEFELSÄURE UND UNTERSUCHUNG DER REAKTIONSPRODUKTE

Wie eingangs schon erwähnt wurde, wirkt beim Alkylierungsprozeß die Schwefelsäure in Abhängigkeit von den vorgegebenen Bedingungen mehr oder weniger stark sulfierend auf das Olefin. Die obigen Ergebnisse sprechen sehr dafür, daß, wie auch

andere Autoren schon früher angenommen haben, die Anlagerung der Schwefelsäure an das Olefin im ursächlichen Zusammenhang mit der Alkylierung und der Bindungs-isomerisierung steht. Dies veranlaßte uns, auch die Sulfierungsprodukte des Olefins unter vergleichenden Bedingungen zu untersuchen. Wir sulfierten zu diesem Zweck Hepten-(1) bei derselben Temperatur, jedoch mit 90-proz. Schwefelsäure, also mit einer Säure, die die Alkylierung selbst nicht mehr zu katalysieren vermag. Die Sulfierungsprodukte wurden durch Verseifen mit Wasser bei 80° in die entsprechenden Heptanole und im Anschluß daran diese durch Oxydation mit Natriumdichromat in die Heptanone übergeführt. Verläuft die Sulfierung ebenfalls unter Isomerenbildung, so muß ein Gemisch sämtlicher stellungsisomerer Ketone entstehen. Derartige Ketongemische lassen sich nach Überführung in Hydroxamsäuren bestimmen.

Zu diesem Zweck haben wir den gleichen Weg wie bei einer früheren Untersuchung<sup>7)</sup> beschritten und das Ketongemisch nach BAEYER-VILLIGER mit Benzopersäure in ein Gemisch homologer Säureester übergeführt, aus denen mit Hydroxylamin die entsprechenden Hydroxamsäuren erhalten werden können. Die homologen Hydroxamsäuren selbst lassen sich papierchromatographisch identifizieren. Im vorliegenden Fall müssen also, wenn Doppelbindungs-isomerisierung beim Sulfierungsprozeß stattfindet, im Chromatogramm die Hydroxamsäuren der Kettenlänge C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> gefunden werden. Im gegenteiligen Fall dürfte nur die Acethydroxamsäure auftreten. Das nach der absteigenden Methode in einem Octanol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch erhaltene Chromatogramm zeigte alle erwarteten Säuren, wenn auch nicht mit gleicher Intensität.

Die ermittelten  $R_F$ -Werte sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4.  $R_F$ -Werte aus der papierchromatographischen Analyse des aus dem Sulfierungsprodukt von Hepten-(1) erhaltenen Hydroxamsäuregemisches (Papier: Whatman Nr. 1)

Hydroxamsäure	Laufmittel: Octanol/Ameisensäure/Wasser		
	Gemisch	Testgemisch C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	Werte n. Thompson
C <sub>2</sub>	0.094	0.095	0.11
C <sub>3</sub>	0.25	0.23	0.25
C <sub>4</sub>	0.44	0.44	0.45
C <sub>5</sub>	0.64		0.67

Aus dem Vergleich mit den entsprechenden Werten eines Testgemisches, bestehend aus gleichen Mengen der verwendeten C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Hydroxamsäure, geht eindeutig hervor, daß das Sulfierungsprodukt keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch der isomeren Schwefelsäureester gewesen ist.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen haben eindeutig bewiesen, daß bei der Alkylierung von Benzol mit Hepten-(1) in Gegenwart von Schwefelsäure im Konzentrationsbereich von 90–100% Gemische aller zu erwartenden Isomeren entstehen, deren Einzelkomponenten – soweit aus den Spektren, vor allem denen der Fraktionen, geschlossen werden darf – in annähernd gleichen Mengen enthalten sind. Diese Ergebnisse stimmen ausgezeichnet überein mit den Erkenntnissen von

IPATIEFF und seinem Arbeitskreis, stehen aber in krassem Widerspruch zu den Befunden von LENNEMAN und Mitarbb. Da wir, abgesehen von dem verwendeten Olefin, uns bewußt an die Arbeitsbedingungen dieser Autoren angelehnt haben, glauben wir zu der Annahme berechtigt zu sein, daß auch sie Isomerengemische in der Hand gehabt haben, nur waren die spektroskopischen Voraussetzungen für die Identifizierung der Komponenten nicht ausreichend. Auch uns gelang es trotz vorliegender Reinstverbindungen erst im Schwingungsbereich unter 700/cm spezifische Absorptionen nachzuweisen, die für die vorliegende analytische Aufgabe eindeutig waren und ausreichende Intensität zeigten.

Als weiterer Beweis für die isomerisierende Wirkung der Schwefelsäure, wenn auch indirekt, gilt die Tatsache, daß die Säure bei der Sulfurierung des Olefins allein unter alkylierenden Bedingungen gleichfalls ein Isomerengemisch entstehen läßt, sogar bei Konzentrationen, bei denen sie nicht mehr alkylierend wirkt. Damit ist also die Schwefelsäure, unabhängig von ihrer Konzentration, nicht in der Lage, die Alkylierungsreaktionen so zu lenken, daß unter Verwendung von  $\Delta^1$ -Olefinen nur 2-Phenylalkane gebildet werden.

Die gewonnenen Ergebnisse gestatten über die vorliegenden Erkenntnisse hinaus, die bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus der Alkylierung zu vertiefen. Daß die Isomerenbildung nicht sekundär durch nachträgliche Wirkung der Säure auf das entstandene Alkylat erfolgt, konnten bereits die Untersuchungen von R. L. BURWELL jr. und A. D. SHIELDS<sup>13)</sup> eindeutig zeigen. Diese Autoren fanden, daß bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf sek. Phenylpentane nur Sulfurierung, aber keine Isomerisierung stattfindet.

Die frühere Vorstellung von BAUMGARTEN über die isomerisierende Wirkung der Schwefelsäure bei der Sulfurierung, wonach die Wanderung der olefinischen Doppelbindung durch wechselseitiges Anlagern und Abspalten der Säure verursacht wird, läßt sich auch auf die Alkylierung übertragen.

Eine entscheidende Rolle bezüglich der endgültigen Produktzusammensetzung kommt dabei jedoch dem Geschwindigkeitsverhältnis aus vorangehender Isomerisierung und folgender Benzolanlagerung zu. H. KOCH und H. RICHTER<sup>14)</sup> haben gefunden, daß bei 190° im thermischen Gleichgewicht 48.5% Hepten-(2) und 48.5% Hepten-(3), aber nur 3% Hepten-(1) vorhanden sind. Unter den Bedingungen der Alkylierung, also bei 3 bis 4°, müßte nach den Erfahrungen der chemischen Thermodynamik der Gehalt an Hepten-(1) noch geringer sein. Er kann also bei unseren weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden. Wird angenommen, daß beim Alkylierungsprozeß die Isomerisierung sehr viel schneller als die Anlagerungsreaktion verläuft und sich dabei der Gleichgewichtszustand einstellt, so führt die Reaktion des Benzols mit dem in gleichen Mengen vorhandenen Hepten-(2) und Hepten-(3), da die Addition an innenständige Doppelbindungen stets gleiche Mengen der beiden zu erwartenden Stellungsisomeren ergibt, zu einem Gemisch aus 25% 2-Phenylheptan, 50% 3-Phenylheptan und 25% 4-Phenylheptan. In dem Maße aber, wie die Isomerisierung unvollständig verläuft und vom Gleichgewichtszustand entfernt bleibt, muß der Gehalt an 2-Phenylheptan größer sein. Da die spektroskopischen Befunde

<sup>13)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 2766 [1955].

<sup>14)</sup> Brennstoff-Chem. 40, 231 [1944].

dafür sprechen, daß das 4-Phenyl-heptan mengenmäßig in der Größenordnung der anderen Isomeren vorliegt, ist anzunehmen, daß das Isomerisierungsgleichgewicht erreicht oder nahezu erreicht wird. Eine so schnelle Gleichgewichtseinstellung kann aber nur schwer nach der Vorstellung von BAUMGARTEN verstanden werden. Mit Sicherheit werden die Vorgänge bei der Alkylierung ähnlich wie bei der Olefin-Polymerisation nach einem ionischen Mechanismus erfolgen. Zunächst bildet sich aus der Säure oder der monohydratisierten Säure und dem Olefin ein Komplex, der durch einen Mesomeriezustand gekennzeichnet ist und in dem sich dadurch alle CC-Bindungen, mit Ausnahme der endständigen, gleich verhalten oder sich nur wenig voneinander unterscheiden. Dieser Komplex ist äußerst reaktionsfähig und addiert das Benzol sehr leicht, wobei nunmehr alle sekundären Isomeren im obengenannten Mengenverhältnis entstehen, während gleichzeitig die Schwefelsäure durch Aufnahme eines Protons wieder in Freiheit gesetzt wird.

Fräulein Dipl.-Chem. J. FRUWERT danken wir für ihre Unterstützung bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen und Herrn Chem.-Ing. H. REINHARDT für die chromatographischen Arbeiten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Darstellung der Phenylheptane*

*1-Phenyl-heptan*: In einem mit Rückflußkühler und Thermometer versehenen 4-*l*-Dreihalskolben wurden 195 ccm *Hydrazinhydrat* (75-proz.), 238 g (1.25 Mol) *n-Hexyl-phenylketon* und 238 g Kaliumhydroxyd in 1700 ccm Triglykol gelöst. Nach 1½ stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde soviel Wasser aus dem Gemisch abdestilliert, bis die Kolbentemperatur auf 195° angestiegen war, alsdann verblieb es weitere 4 Stdn. bei dieser Temperatur. Die 200°-Grenze durfte nicht überschritten werden, um Dunkelfärbung zu vermeiden. Die erkaltete Lösung wurde mit 1700 ccm Wasser verdünnt und langsam unter Rühren in 1030 ccm 6*n* HCl gegossen. Die Kohlenwasserstoffschicht ergab nach Waschen mit Wasser sowie 10-proz. Natriumcarbonatlösung, Trocknen und Destillieren i. Vak. 173 g (78.4 % d. Th.) *1-Phenyl-heptan*; Sdp.<sub>2.5</sub> 80–82°.

### *2-Phenyl-heptan*

*2-Phenyl-heptanol-(2)*: In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Calciumchloridrohr und Tropftrichter versehenen 1-*l*-Dreihalskolben wurde in üblicher Weise aus 12.2 g (0.5 Mol) Magnesiumspänen in 300 ccm absol. Äther, einigen Kriställchen Jod und 78 g (0.5 Mol) *Brombenzol* in 150 ccm absol. Äther die Grignard-Lösung hergestellt, zuletzt noch 1½ Stdn. auf dem Wasserbad auf Siedetemperatur gehalten, alsdann von den verbliebenen Metallsplitttern abgegossen und schließlich hierzu bei 0° 45 g (ca. 0.4 Mol) *Heptanon-(2)* in 75 ccm Äther zugesetzt. Nach Zersetzung mit 10-proz. Ammoniumchloridlösung, Abtrennung der äther. Schicht, Waschen mit 40-proz. Natriumhydrogensulfidlösung, 10-proz. Natriumcarbonatlösung sowie Wasser, verblieb nach destillativer Entfernung des Äthers das rohe Carbinol. Die Vakuumdestillation bei 110–117°/10 Torr ergab 59.3 g (78.3 % d. Th.) *2-Phenyl-heptanol-(2)*.

*2-Phenyl-hepten*: 59 g *2-Phenyl-heptanol-(2)* und 120 g 60-proz. Schwefelsäure wurden unter Rühren und Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Das Ende der Dehydratisierung zeigte sich durch Klärung der anfangs getrübbten organischen Schicht. Nach der Abtrennung von der Säure wurde die organische Schicht nacheinander mit 100 ccm Wasser, 100 ccm

10-proz. Natriumcarbonatlösung und wieder mit 100 ccm Wasser gewaschen. Das getrocknete rohe 2-Phenyl-hepten destillierte i. Vak. bei 94 bis 103°/10 Torr über. Ausb. 47 g (88 % d. Th.).

*2-Phenyl-heptan:* In einer üblichen Schüttelente wurden ohne Überdruck 47 g 2-Phenyl-hepten in 200 ccm absol. Methanol mit 25 g methanolfeuchtem Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Bei Einhaltung einer Temperatur von 20° war die Hydrierung nach etwa 3 Stdn. beendet, Wasserstoffaufnahme ca. 6500 ccm. Die Aufarbeitung und Destillation des Hydrierproduktes ergab 41 g (85.5 % d. Th.) rohes 2-Phenyl-heptan. Es siedete zwischen 61 und 64°/1 Torr.

*3- und 4-Phenyl-heptan:* Ausgehend von Propiophenon und Butylbromid bzw. Butyrophenon und Propylbromid wurden über die Grignard-Verbindungen unter den gleichen Bedingungen 3-Phenyl-heptanol-(3) und 4-Phenyl-heptanol-(4) gewonnen. Ihre Dehydratisierung zu den Phenylheptenen erfolgte in gleicher Weise, wie oben beschrieben, auch deren Hydrierung verlief völlig analog. Die Ausbeuten aller Zwischenstufen waren nahezu dieselben.

Die Herstellung der für die Grignard-Reaktionen benötigten Alkylphenylketone erfolgte nach Angaben von A. W. SCHMIDT, G. HOPP und V. SCHOELLER<sup>15)</sup>. Das Heptanon-(2) konnte mit guten Ausbeuten nach einer Vorschrift der Organic Syntheses<sup>16)</sup> gewonnen werden.

#### Reinigung der Phenylheptane

Die Feinreinigung der Phenylheptane geschah auf chromatographischem Wege. Als Adsorbens diente ein hochaktives Silicagel (Supergel). Die verwendete Säule war 94 cm lang und hatte bei einem Querschnitt von ~10 mm ein Volumen von 74 ccm. Korngröße des Gels 0.09 bis 0.1 mm. Das Adsorbens wurde zunächst mit Petroläther vorbefeuchtet und dann mit dem Produkt (etwa 15 g) belegt. Die Entwicklung erfolgte mit 100 ccm Petroläther, die Eluierung mit 100 ccm Petroläther/Methanol (1:1). Die auslaufende Flüssigkeit passierte als dünner Film die Wandung eines dampfbeheizten Abscheiders, wodurch die Phenylheptane lösungsmittelfrei erhalten werden konnten. Sie wurden in Fraktionen von ca. 1 ccm aufgefangen und refraktometrisch auf Einheitlichkeit geprüft. Nur jene mit konstantem Brechungsindex wurden für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen verwertet.

Phenylheptane: C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> (176.3)	Ber.	C 88.56	H 11.44
1-Phenyl-heptan	Gef.	C 88.75	H 11.46
2-Phenyl-heptan	Gef.	C 88.73	H 11.36
3-Phenyl-heptan	Gef.	C 88.70	H 11.48
4-Phenyl-heptan	Gef.	C 88.67	H 11.46

#### Alkylierung von Benzol mit Hepten-(1)

*Hepten-(1):* In einem mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen 4-l-Dreihalskolben wurden einer Grignard-Lösung, hergestellt aus 53.5 g (2 Mol) Magnesiumspänen und 274 g (2 Mol) *n*-Butylbromid, in insgesamt 1000 ccm Äther zunächst von 242 g (2 Mol) Allylbromid einige ccm zugesetzt. Nach Einsetzen der Reaktion ließ man die Hauptmenge unter guter Kühlung mit solcher Geschwindigkeit zutropfen, daß die Lösung gerade eben siedete. Gegen Ende der Reaktion wallte das Gemisch heftig auf unter Ausbildung zweier Schichten. Es wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt und dann mit dest. Wasser durch langsames Zutropfen unter Rühren und Kühlen zersetzt. Die Aufarbeitung der Ätherschicht ergab 219 g (61.5 % d. Th.) rohes Hepten-(1). Das Produkt wurde nochmals

<sup>15)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1893 [1939].

<sup>16)</sup> Org. Syntheses Coll. 1, 248, 351 [1948].

fraktioniert und nur der zwischen 93 und 94° siedende Anteil für die spätere Alkylierung verwendet,  $n_D^{20}$  1.3999 (Lit.<sup>17)</sup>: 1.3999).

**Benzol:** Das nach den üblichen Reinigungsmethoden erhaltene Benzol siedete konstant bei 80°,  $n_D^{20}$  1.5010.

**Schwefelsäure:** Es wurde reine, handelsübliche Schwefelsäure verwendet und die eingestellte Konzentration durch Titration mit 0.5*n* NaOH gegen Neutralrot kontrolliert.

**Alkylierung:** In einem mit Thermometer, Rührer und Tropftrichter versehenen 250-ccm-Dreihalskolben wurden zu jeweils 62 g (0.8 Mol) *Benzol*, 40 g Schwefelsäure (bez. auf 100-proz.) hinzugefügt. Nachdem das Gemisch durch ein Kältebad unter Rühren auf 3° abgekühlt war, ließ man 19.6 g *Hepten-(1)* (0.2 Mol) so langsam zutropfen, daß die Reaktionstemperatur<sup>4</sup> nicht überstieg. Die Alkylierung benötigte im Durchschnitt 45 Min. Die organische Phase wurde darauf 3 mal mit je 25 ccm Methanol/Wasser (2:1) und schließlich mit Methanol/5-proz. Natriumcarbonatlösung (2:1) gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel bei 60° unter vermindertem Druck gingen die Alkylate bei 10 Torr zwischen 92 und 98° über. Alle Produkte, die mit Säuren der Konzentration 100 bis 92 % gewonnen worden waren, waren völlig gesättigt und zeigten keine Reaktion mit Kaliumpermanganat in Eisessig. Das mit 91-proz. Säure erhaltene indessen wurde vor der Destillation mit 50 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt. Beim Destillieren des verbliebenen Öles trat Zersetzung ein.

Das mit 90-proz. Säure erhaltene Produkt zersetzte sich beim Erwärmen über 80° unter SO<sub>2</sub>-Entwicklung und Bildung nicht destillierbarer dunkler Schmierer. 18 g wurden mit 50 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei, der sich als *Natriumheptylsulfat* erwies. Ausb. 6.5 g (50 % d. Th.). Bei 157–160° beginnt es sich zu zersetzen.



### Sulfierung von *Hepten-(1)*

**Sulfierung:** Unter den oben angegebenen Alkylierungsbedingungen ließ man zu 60 g 90-proz. *Schwefelsäure* bei 3–4° innerhalb von 45 Min. 19.6 g *Hepten-(1)* zutropfen und erwärmte darauf nach Zugabe von 120 g Wasser das Gemisch 2 Stdn. auf 80°, um die *Alkylsulfate* zu verseifen. Die durch Wasserdampfdestillation isolierten *Alkohole* destillierten nach Abnahme eines Vorlaufes von 1.5 g zwischen 110 und 155° über. Ausb. 10.8 g (52 % d. Th.).

#### Untersuchung des Hydrolyseproduktes

**Oxydation:** Einer Lösung von 7.5 g  $Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$  und 10 g Schwefelsäure in 50 ccm Wasser ließ man innerhalb von 30 Min. 10.2 g des *Alkoholgemisches* zutropfen, erhitze die Mischung darauf 2 Stdn. unter Rückfluß und destillierte alsdann die gebildeten *Ketone* mit Wasserdampf ab. Die organische Schicht ergab nach dem Trocknen bei der Destillation bei 120° einen Vorlauf von 0.7 g ( $n_D^{20}$  1.4105) und zwischen 120 und 155° 8 g Ketongemisch, entsprechend einer Ausb. von 84.5 % ( $n_D^{20}$  1.4142).

**Baeyer-Villiger-Reaktion:** In einer Lösung von 14.5 g *Benzopersäure* in 220 ccm Chloroform wurden 4.2 g des Oxydationsproduktes gelöst und die Mischung 10 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Behandlung mit] 200 ccm *n* KOH und 2 maligem Waschen mit je 200 ccm Wasser, Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels verblieben 3.5 g Flüssigkeit als Rückstand, die gebildeten Ester enthaltend. Er war nicht destillierbar.

**Überführung in die Hydroxamsäuren:** Zu 120 ccm einer 5-proz. methanol. *Hydroxylaminhydrochlorid*-Lösung wurden 25.4 ccm 12.5-proz. methanol. Natronlauge gegeben und nach

<sup>17)</sup> A. F. FORZATI, D. L. CAMIN und F. D. ROSSINI, J. Res. nat. Bur. Standards **45**, 406 [1950]; H. GELDOF und J. P. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 105 [1948].

dem Abfiltrieren vom ausgefallenen Natriumchlorid 1 ccm des Produktes aus der BAEYER-VILLIGER-Reaktion in 25 ccm dieser Hydroxylaminlösung eingetragen. Die Mischung blieb einige Min. stehen, wurde dann 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen mit 0.008 ccm Eisessig versetzt.

*Papierchromatographische Trennung der Hydroxamsäuren:* Die Trennung der Hydroxamsäuren C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> wurde mit einem Octanol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch (3:1:3) entsprechend wie früher unter Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1 absteigend durchgeführt. Die Laufzeit betrug 10 Stdn., die Laufstrecken 30 bis 35 cm. Die Sichtbarmachung erfolgte durch Besprühen mit einer 5-proz. FeCl<sub>3</sub>-Lösung in schwach salzsaurem Äthanol.

### *Infrarotspektren*

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden im Bereich 5000 bis 700/cm in einem von Dr. GEPPERT, Leipzig, erbauten Zweistrahlgerät IR 4 (NaCl-Prisma), im Gebiet 700–400/cm mit dem UR 10 der Firma CARL ZEISS, Jena, (KBr-Prisma), durchgeführt.

Für die Aufnahmen dienten Küvetten mit KBr-Fenster, die Schichtdicke im Frequenzbereich unterhalb 700/cm betrug in allen Fällen 47  $\mu$ .

---

## N. S. NARASIMHAN<sup>1)</sup>

### Konstitution des Nimbins, I

### Natur der funktionellen Gruppen

Aus dem Department of Chemistry, Presidency College, Madras, Indien  
(Eingegangen am 27. Oktober 1958)

Nimbin besitzt die Summenformel C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub> und ist pentacyclisch. Es enthält einen Furanring sowie eine Acetoxy-, eine Methoxy-, zwei Methylester- und eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylgruppe. Eine der Methylestergruppen ist konjugiert zu einer Doppelbindung. Aus Nimbin entsteht nach Reduktion mit Platindioxyd durch Dehydrierung mit Pd/Tierkohle ein Trimethyl-naphthalin.

Nimbin<sup>2,3)</sup>, der Hauptbitterstoff von *Melia indica*, konnte aus verschiedenen Teilen dieser Pflanze isoliert werden. Von C. MITRA<sup>4)</sup> wurde kürzlich die Struktur des Nimbins eingehend untersucht und die Konstitution I vorgeschlagen (s. nächste Seite).

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns ebenfalls mit der Struktur des Nimbins<sup>5)</sup>. Unsere Untersuchungen über die funktionellen Gruppen, die Ringstruktur sowie andere

---

1) Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, University of Poona, Poona, Indien.

2) S. SIDDIQUI, *Current Sci.* **11**, 278 [1942]; *C. A.* **37**, 723 [1943].

3) C. MITRA, *J. sci. industr. Res.* **15 B**, 425 [1956]; *C. A.* **51**, 3932 [1957].

4) C. MITRA, *J. sci. industr. Res.* **16 B**, 477 [1957]; *C. A.* **52**, 7340 [1958].

5) N. S. NARASIMHAN, *Chem. and Ind.* **1957**, 661.