

144. Über die Bildung aliphatischer Carbonsäuren durch FRIEDEL-CRAFTS'sche Synthese

von H. Hopff und Th. Zimmermann

(4. VI. 64)

Bereits 1888 haben FRIEDEL & CRAFTS [1]¹⁾ die Bildung von geringen Mengen Benzoesäure durch Behandlung von Benzol mit Kohlendioxid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid beschrieben. Durch Anwendung von höheren Drucken und Temperaturen lässt sich die Ausbeute erheblich steigern [2]. Eine entsprechende Reaktion zwischen Kohlendioxid und aliphatischen Kohlenwasserstoffen war bisher unbekannt.

Es wurde nun gefunden, dass sich auch aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Kohlendioxid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid, wenn auch nur bei höheren Temperaturen (90–100°) und Drucken, zu Carbonsäuren kondensieren lassen. Die Reaktion wurde am Beispiel des Pentans näher studiert und führte zu einem Gemisch von Carbonsäuren, in dem sich gas-chromatographisch Propionsäure, α -Methylbuttersäure, *n*-Valeriansäure, *n*-Capronsäure und eine isomere Säure $C_5H_{11}COOH$ nachweisen liessen. Die Ausbeute betrug bei den bisherigen Versuchen nur ungefähr 1% bezogen auf das eingesetzte Aluminiumchlorid. Bei blossem Durchleiten von Kohlendioxid durch eine Suspension von wasserfreiem $AlCl_3$ in Pentan wird keine Carbonsäure gebildet. Die Zumischung von Chlorwasserstoff, der viele FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen beschleunigt, war in unserem Fall wirkungslos. Bei der angewandten Reaktionstemperatur traten gleichzeitig Isomerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen des Pentans zu niedrigeren und höheren Kohlenwasserstoffen ein.

Experimentelles. — Pentan (Fa. SIEGFRIED) wurde zur Entfernung aromatischer Bestandteile mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser destilliert. Nach Zugabe des wasserfreien gepulverten $AlCl_3$ wurde das Reaktionsgemisch in einem Rührautoklaven, nach Spülung mit Stickstoff, mit Kohlendioxid unter Drucken von 30–106 atm behandelt. Nach Beendigung der Kohlendioxidaufnahme wurde das Produkt in üblicher Weise mit Eis versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden mit 2N Sodalösung extrahiert und das alkalische Extrakt mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei tritt der charakteristische Geruch höherer Fettsäuren auf. Die saure Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, die Ätherschicht mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Säuregemisch wurde gas-chromatographisch (Modell GC-2A der Fa. BECKMAN) untersucht. Eine weitere Probe des Säuregemisches wurde mit Diazomethan verestert und darauf ebenfalls gas-chromatographisch aufgetrennt. Dabei wurden folgende Carbonsäuren nachgewiesen: Propionsäure, α -Methylbuttersäure, *n*-Valeriansäure, *n*-Capronsäure und eine weitere verzweigte Carbonsäure mit 6 C-Atomen.

Die nach dem Ausschütteln mit Sodalösung verbleibende neutrale Äther-Kohlenwasserstoffschicht enthält neben unverändertem Pentan höher siedende gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Tetranitromethan-Reaktion war stark positiv. Ketone liessen sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nicht nachweisen.

Die Resultate der einzelnen Versuche sind tabellarisch dargestellt.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1294.

Mit je 150 g $AlCl_3$ und 500 g Pentan unter CO_2 -Druck bei 90° erhaltene Gesamtsäuren

Versuch Nr.	1 ^e)	2	3	4 ^f)	5	6	7	8	9
CO_2 (atm) ^{a) d)}	1	30	30	30	35	35	40	40	35
CO_2 (atm) ^{b)}	1	106	106	106	122	122	144	144	118
CO_2 (atm) ^{c)}	1	30	30	30	35	35	40	40	34
HCl (atm) ^{a) d)}									15
Reaktionszeit (Std.)	18	24	36	12	18	12	18	12	18
Erhaltene Säuren (g)	—	0,8	Spuren	1,8	1,2	1,6	1,0	1,3	—

a) Anfangsdruck; b) Druck bei 90° ; c) Enddruck; d) In Vers. 9 wurden vorerst HCl bis 15 atm, dann CO_2 bis 35 atm. aufgepresst; e) Vers. 1 wurde mit 400 g Pentan bei 20° ausgeführt; f) Nur bei Vers. 4 wurde der Neutralteil (80 g höher siedende Kohlenwasserstoffe) aufgeklärt.

SUMMARY

It is shown that carbon dioxide reacts with pentane in the presence of anhydrous aluminium chloride at higher temperatures and pressures under formation of a mixture of aliphatic carboxylic acids amongst which propionic acid, α -methyl butyric acid, *n*-valeric acid, *n*-caproic acid and an other carboxylic acid with 6 carbon atoms were detected by gas chromatography.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

[1] FRIEDEL & CRAFTS, Ann. Chim. et Physique [6] 14, 441 (1888).

[2] K. H. MEYER & H. HOPFF, DRP. 524186.

145. Synthèse d'analogues structuraux de l'élédoïsine

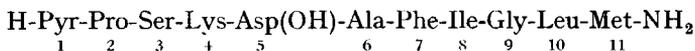
(3ème partie)

par **Ed. Sandrin** et **R. A. Boissonas**

(5 V 64)

ERSPAMER & ANASTASI ont isolé [1] [2]¹⁾, à partir des glandes salivaires postérieures des mollusques octopodes comestibles *Eledone moschata* et *Eledone Aldrovandi*, un polypeptide, l'élédoïsine, dont l'injection par voie intraveineuse ou intramusculaire chez les mammifères provoque, à faible dose déjà, une vasodilatation et une baisse de tension très marquées [3].

Ces mêmes auteurs ont aussi étudié [1] la constitution chimique de l'élédoïsine et proposé pour celle-ci une structure que nous avons pu récemment confirmer par synthèse [4]:



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

Elédoïsine

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, page 1332.