

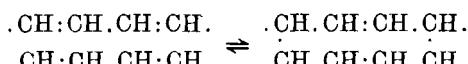
94. H. v. Euler und K. O. Josephson:
Über Kondensationen an Doppelbindungen.

I.: Über die Kondensation von Isopren mit Benzochinon.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 13. März 1920.)

Im Anschluß an noch nicht veröffentlichte Untersuchungen über den Verlauf der Kondensation von Isopren zu Kautschuk ist der eine von uns der Frage näher getreten, in welcher Weise die Atomgruppe CH:CH.CH:CH. mit anderen ungesättigten Gruppen reagiert, wobei das Ziel der Untersuchung war, wenigstens in einigen günstigen Fällen einen zahlenmäßigen Ausdruck für das Gleichgewicht:



zu ermitteln.

Die hierzu nötigen Vorarbeiten haben zu einigen auch in präparativer Hinsicht neuen Ergebnissen geführt, und speziell die Kondensation des Isoprens mit Chinon verläuft verhältnismäßig einfach und übersichtlich. Über dieselbe soll hier vorläufig berichtet werden.

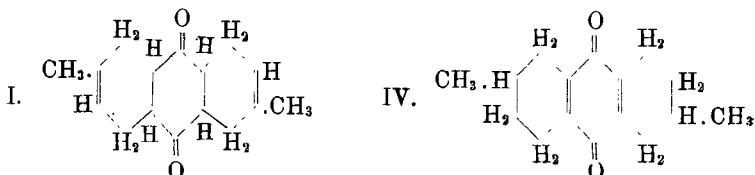
Daß der Zustand der Sättigung des Benzolkernes, wie er in den Formulierungen von Thiele und der neueren von Willstätter zum Ausdruck gebracht wird, beim Chinon erheblich gelockert ist, wurde schon von Nef, später von Thiele, Posner u. a. auf Grund zahlreicher Tatsachen betont. Es wurde deswegen Chinon als Ausgangsmaterial gewählt, obwohl über die Kondensationen dieses Stoffes noch wenig bekannt war.

Bereits die ersten Versuche zeigten, daß Chinon mit Isopren bei Temperaturen über 100° leicht und vollständig reagiert. Es entsteht ein gut krystallisierender Körper, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$, zugeschrieben werden muß. Die leichte Addition von 4 Bromatomen unter Bildung des Tetrabromides, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_4$, zeigt unzweideutig die Gegenwart von 2 Doppelbindungen im ersterwähnten Produkt an, und aus der Reaktion mit 2 Molekülen Hydroxylamin, die zu einem wohldefinierten Dioxim führt, muß geschlossen werden, daß die beiden Ketogruppen des Ausgangsmaterials bei der Kondensation unverändert erhalten geblieben sind.

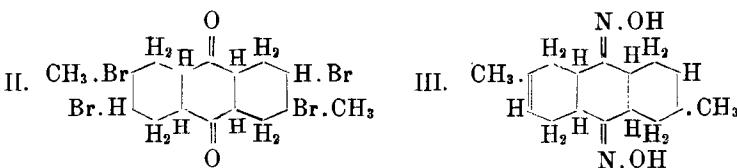
Die experimentellen Ergebnisse führen zu der Gleichung $2\text{C}_5\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$, nach welcher also eine einfache Kondensation ohne Austritt von Atomen oder Atomgruppen vorliegt.

Diese empirische Gleichung in Verbindung mit den übrigen Daten läßt eine Reihe von Formulierungen zu, welche im Interesse der

Raumersparnis nicht durchdiskutiert werden sollen. Wir halten bis auf weiteres die Formel I. (wobei die Möglichkeit der Stellung 2.7



der beiden Methylgruppen freigelassen wird) für den besten Ausdruck der Eigenschaften unseres ersten Reaktionsproduktes und erteilen demgemäß dem Tetrabromid (II.) und dem Dioxim (III.) die folgenden Formeln:



Der neue Stoff I ist also kein Chinon mehr, sondern ein cyclisches Diketon, und demgemäß ungefärbt. Wir haben in Erwägung gezogen, ob ein solcher Stoff sich nicht in die stabilere Verbindung IV. umlagern würde¹⁾ und haben deswegen auch an ein Ringsystem mit zwei Sieben-Ringen gedacht, welche die leichte Spaltbarkeit der Substanz mit Oxydationsmitteln ohne weiteres verständlich machen würde; indessen ist eine Notwendigkeit für eine solche Annahme nicht vorhanden.

Die Formel I schließt die Annahme in sich, daß jedes der beiden Isopren-Moleküle an den endständigen C-Atomen mit je 1 Valenz reagiert und die beiden inneren freien Valenzen sich durch Bildung einer Doppelbindung 2-3 gegenseitig absättigen. Dies steht ja mit den Erfahrungen an konjugierten Doppelbindungen vollkommen in Einklang. In analoger Weise müssen wir uns übrigens den Übertritt der Valenzen vorstellen bei einer Kondensation von Isopren zu Dimethyl-cyclo-octadien im Sinne von Harries²⁾:



¹⁾ Die starke Färbung, welche das Dioxim (III.) annimmt, wenn es in Wasser erwärmt wird, deutet bei diesem Stoff vielleicht auf eine solche Umlagerung hin.

²⁾ Harries, B. 38, 1195 [1905]. Siehe auch Untersuch. über die nat. u. künstl. Kautschukarten, Berlin 1919, S. 227.

wobei ebenfalls die beiden endständigen Valenzen die Verbindung zwischen 2 Molekülen herstellen, während die beiden inneren Valenzen sich gegenseitig absättigen.

Es war die Möglichkeit gegeben, daß die Oxydation der Substanz I. zu einem Dimethyl-anthrachinon führt. Eine solche Überführung ist indessen bis jetzt nicht gelungen, vielmehr trat durch Zusatz von verdünntem Kaliumpermanganat eine weitgehende Sprengung des Moleküls ein. (Auch ein älterer Versuch von Hrn. Fr. Westerberg, bei welchem nach der Vorschrift von Harries¹⁾ die in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Substanz ozonisiert wurde, hatte Ozonide ergeben, welche mit Spaltprodukten verunreinigt waren.)

Ältere Reduktionsversuche (von Hrn. Westerberg 1916 ausgeführt) mit Platin-Schwarz in ätherischer Lösung nach Willstätter²⁾ haben zu einem Substanzgemenge geführt, in welchem vermutlich ein Produkt $C_{16}H_{26}O_2$ enthalten war. Da der eine von uns die vorliegende Untersuchung unterbrechen mußte, sind die Reduktionsversuche bis jetzt nicht wieder aufgenommen worden; es soll in nächster Zeit geschehen.

Experimenteller Teil.

Isopren wurde in dickwandigen, zugeschmolzenen Glasrohren mit $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ seines Gewichtes an Benzochinon während 5—6 Stdn. auf Temperaturen erhitzt, welche bei den einzelnen Versuchen zwischen 120° und 180° lagen und auf etwa 5° konstant gehalten wurden.

Nach Abkühlung erstarre der Rohrinhalt zu einer farblosen Kry stallmasse. Dieselbe wurde mit 96-proz. Alkohol erwärmt, wobei die Krystallmasse in Lösung ging und eine geringe Menge eines Kautschukartigen Produktes zurückließ. Bei Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung schied sich aus etwas unverändertem Isopren ein Öl ab, welches nach einiger Zeit erstarre. Die ganze Mischung wurde zum Kochen erhitzt, wobei das Isopren und ein großer Teil des Alkohols entfernt wurden. Nach Abkühlung im Eiswasser wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, zwischen Filtrierpapier gepreßt und teils im Exsiccator, teils im Trockenschrank getrocknet.

Die so erhaltene, rein weiße Substanz, welche in Wasser sehr schwer löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, löst sich leicht in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther, Aceton, Pyridin, Äthylacetat).

Zur Reinigung wurde die Substanz nun in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt, ein Verfahren, welches mehrmals wieder-

¹⁾ Harries, A. 374, 288 [1910].

²⁾ Willstätter, Mayer und Hüni, A. 378, 93 [1911].

holt wurde. Das in dieser Weise behandelte Produkt zeigte Schmelzpunkte, welche zwischen 120° und 220° lagen. Nicht viel besser war die Konstanz der Schmelzpunkte, wenn das einmal aus Alkohol gefällte Produkt direkt aus einem anderen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umkristallisiert wurde.

Nach zahlreichen Versuchen wurde die Ursache dieses Verhaltens darin gefunden, daß die Substanz Wasser und Alkohol (event. auch Isopren) äußerst zäh zurückhält. Erhitzt man die in oben erwähnter Weise gereinigte Substanz bis über ihren Schmelzpunkt und hält dieselbe einige Zeit auf dieser Temperatur, so entweichen die flüchtigen Beimengungen.

Man ließ nun die Substanz erstarren, pulverisierte und kristallisierte aus Benzol um. Das abgepreßte Produkt wurde bei etwa 120° vom Lösungsmittel befreit und zeigte nun den konstanten Schmp. 234° (korrig.).

0.1697 g Sbst.: 0.4879 g CO₂, 0.1256 g H₂O.
 $C_8H_{10}O$. Ber. C 78.64, H 8.25.
 Gef. » 78.43, » 8.28.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Landsberger.

Lösungsmittel: Aceton. 0.2553 g Substanz, gelöst in 9.08 g Aceton, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.20°. Unter Annahme einer molekularen Siedepunktserhöhung E = 16.70 berechnet sich hieraus ein Molekulargewicht von 235. Für die Formel (C₈H₁₀O)₂ ist das Molekulargewicht 244.2.

Die empirische Formel der beschriebenen Substanz ist demgemäß C₁₆H₂₀O₂.

Tetrabromid.

3 g der Substanz C₁₆H₂₀O₂ wurden in 300 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter gelindem Erwärmen 6 g Brom in 50 ccm Eisessig langsam zugesetzt. Zuerst trat Entfärbung ein, schließlich verblieb das Brom im Überschuß. Nachdem die Reaktion offenbar beendigt war, wurde das gebildete Bromadditionsprodukt durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Es wurde gereinigt durch Auskochen mit Wasser, Auflösen in Pyridin und Ausfällen aus der Pyridinlösung mit wasserfreiem Äther. Die aus Benzol umkristallisierte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 210° (korrig.).

0.1123 g Sbst.: 0.1509 g Ag Br.
 $C_{16}H_{20}O_2Br_4$. Ber. Br 56.69. Gef. Br 57.18.

Es sind demgemäß auf 1 Molekül C₁₆H₂₀O₂ 4 Bromatome addiert worden, woraus zu schließen ist, daß die Substanz C₁₆H₂₀O₂ zwei Doppelbindungen enthält.

Dioxim.

2 g der Substanz $C_{16}H_{20}O_2$ wurden in Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Hydroxylamin-Chlorhydrat und der entsprechenden Menge Natronlauge erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 2–3 Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt. Die durch Umfällung gereinigte und dann abgepreßte Substanz wurde bei 95° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, beginnt die Substanz über 200° sich zu zersetzen.

0.1979 g Sbst.: 0.5064 g CO_2 , 0.1441 g H_2O . — 0.1647 g Sbst.: 13.5 ccm N (24° , 769 mm).

$C_{16}H_{20}(:N.OH)_2$. Ber. C 70.03, H 8.09, N 10.22.

Gef. » 69.81, » 8.15, » 9.53.

Das mit Hydroxylamin erhaltenen Produkt ist demgemäß als das Dioxim der Substanz $C_{16}H_{20}O_2$ anzusprechen.

Monoxim. Wurde das Diketon nicht, wie oben erwähnt, mit einem Überschuß von freiem Hydroxylamin behandelt, sondern nur mit der theoretisch berechneten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat oder mit einem kleinen Unterschuß, so wurde ein Produkt erhalten, welches sehr angenähert die Zusammensetzung des entsprechenden Monoxims zeigte.

Oxydationsversuch mit Permanganat.

Zu einer Lösung der Substanz I in Eisessig wurde bei etwa 40° $1/10\text{-}n$. Permanganat-Lösung langsam zugesetzt. Es trat unter Ausscheidung von Manganperoxyd unmittelbar Entfärbung ein. Diese schnelle Entfärbung wurde erst schwächer, nachdem mehr als das Gewicht der angewandten Substanz an oxydierendem Sauerstoff zugesetzt worden war. Auch die Untersuchung der Lösung ergab, daß eine weitgehende Spaltung des Moleküls stattgefunden hatte.

95. Fritz Ullmann und Achille Conzetti: Über 1-Oxy-4-chlor-anthrachinon.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. März 1920.)

Behandelt man 1-Oxy-anthrachinon (I) mit Sulfurylchlorid, so entsteht 1-Oxy-4-chlor-anthrachinon (II). Läßt man auf diese Verbindung weitere Mengen von Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Jod einwirken, so wird sie in 1-Oxy-2,4-dichlor-anthrachinon (III) verwandelt. Die gleiche Verbindung entsteht natürlich auch aus 1-Oxy-anthrachinon, Sulfurylchlorid und Spuren von Jod.