

harnstoff erfaßt wurde. Sie betrug in 2 Ansätzen im Mittel 4.92 g, entsprechend einem Umsatz der Anlagerungsreaktion von Anilin an Phenylisocyanat von 28%.

Die Bestimmung der Anlagerungsgeschwindigkeit von Oktadecylisocyanat an Anilin wurde auf die gleiche Weise durchgeführt, wobei in diesem Falle das nicht umgesetzte Anilin als Additionsprodukt an *p*-Nitro-phenylisocyanat durch Zugabe von 100 ccm einer 10-proz. Xylo-Lösung von *p*-Nitro-phenylisocyanat zum Reaktionsgemisch erfaßt wurde. Die Ausbeuten zweier Ansätze betrugen im Mittel 12.68 g, was einem Umsatz von etwa 2% bei der Additionsreaktion von Anilin an Oktadecylisocyanat entspricht.

86. Theodor Wagner-Jauregg, Herbert Arnold und Theo Lennartz: Über Polymerisationsreaktionen von Dienen, VI. Mitteil.: Dehydrierende Polymerisation des Isoprens mit Nickel-Clarit*).

[Aus der Chemischen Abteilung des Chemotherapeutischen Forschungsinstituts „Georg-Speyer-Haus“, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 8. Juli 1946.)

Die Polymerisation des Isoprens in Gegenwart der Bleicherde Clarit und eines Nickel-Clarit-Katalysators wurde untersucht. Neben der Polymerisationsreaktion kommt es zu einer intermolekularen Verschiebung von Wasserstoffatomen.

Die Feststellung, daß bei der Einwirkung von Clarit auf Isopren bei Zimmertemperatur ein aliphatisches Isoprendimeres auftritt*), berührt die Frage der Spezifität verschiedener Bleicherden bei der Polymerisation ungesättigter Verbindungen. Beim Vergleich der Isopren-Polymerisation mit Clarit Spezial und mit Floridin XXF bei 300° konnten wir keine auffälligen Unterschiede feststellen. Ganz anders verhält sich Isobutylen den beiden Katalysatoren gegenüber: Clarit wirkt bei etwa +2° überhaupt nicht ein, während Floridin bei dieser Temperatur in der spezifischen, von S. W. Lebedew u. E. F. Filenko¹⁾ angegebenen Weise polymerisiert.

Schon in der oben erwähnten Arbeit*) hatten wir den Eindruck gewonnen, daß Clarit Isopren nicht nur polymerisiert, sondern daß es zu einem geringen Grad auch intermolekulare Wasserstoffverschiebung hervorruft, also als Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysator wirkt.

Ein neuer Ansatz, der unter Kohlendioxyd auf 300° erhitzt wurde, bestätigte uns diese Beobachtung. Gemäß dieser Eigenschaft müßte Clarit ein besonders geeigneter Träger für einen metallischen Dehydrierungskatalysator sein. Tatsächlich erhielten wir mit Nickel-Clarit aus Isopren wie aus dessen Dimerisationsprodukt Dipren²⁾ schon bei 185° in recht glatter Reaktion ein Gemisch von 2 Molekülen *p*-Cymol und 1 Molekül Menthan, gleichgültig ob in Kohlendioxyd oder in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wurde. Das zeigt, daß das cyclisch dimerisierte Isopren (es entstanden in kleinerer Menge auch höhere Polymerisationsprodukte) durch den Katalysator unter Wasser-

*) V. Mitteil.: Th. Wagner-Jauregg und Th. Lennartz, B. 76, 1006 [1943]. Die vorliegende Mittel. war bereits im Frühjahr 1945 abgeschlossen.

¹⁾ B. 58, 163 [1925].

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, A. 488, 176 [1931].

stoffverschiebung zu Cymol und Menthan disproportioniert wird. Im Kontrollversuch mit einem Nickel-Tonerde-Katalysator nach N. Zelinsky und G. Pawlow^{3a}) erfolgte bei 185° keine derartige Reaktion. Die Aktivierung des Dehydrierungsvermögens des Nickels durch den Clarit-Träger muß als recht bemerkenswert angesehen werden. Da wir unter den Dehydrierungsprodukten vorwiegend (etwa 30% Ausb. d. Th.) *p*-Cymol fanden, während die beiden Alkylreste im Diphen in *meta*-Stellung stehen, ergibt sich, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Verschiebung der Substituenten stattfindet. Der Wanderung der Alkylreste entsprechend tritt als Nebenreaktion auch Krackung auf, d. h. man erhält niedrigere Homologe (Cumol, Xylool, Toluol) als Nebenprodukte: dies macht sich besonders bei höheren Temperaturen bemerkbar. In einem Versuch bei 360° betrug die Menge des gebildeten Cymol-Menthan-Gemisches aber noch mehr als die Hälfte des eingesetzten Isoprens.

Es gelang nicht, Dekalin oder Tetralin mit dem Nickel-Clarit-Katalysator bei 185° zu dehydrieren.

Nachtrag bei der Korrektur^{3a}): Daß Wasserstoffübertragungsreaktionen auch während der Dehydratation von Terpenalkoholen stattfinden, wurde von V. N. Ipatieff u. H. Pines^{3b}) gezeigt. Erhitzen von Terpineol und Menthandiol-(1.8) mit Magnesiumchlorid in Wasser auf 250° lieferte 18—20 Mol % *p*-Cymol, ebenso auch Limonen bei Behandlung mit währ. Magnesiumchlorid bei 300°. Die katalyt. Herstellung von *p*-Cymol aus monocycl. Terpenen, z. B. aus *p*-Menthan durch Überleiten über einen auf eine Trägersubstanz niedergeschlagenen Palladiumkatalysator bei Dehydrierungstemperaturen von z. B. 260—270° wird im Amer. Pat. 2400012 beschrieben^{3c}).

Beschreibung der Versuche.

Vergleich des Verhaltens von Isopren und Isobutylen beim Behandeln mit Clarit bzw. Floridin.

50 g Isopren und 10 g Katalysator (4 Stdn. bei 200° getr.) wurden im Bombenrohr im Verlauf von 12 Stdn. auf 300° erhitzt und dann weitere 24 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Der stark fluoreszierende Rohrinhalt wurde mit Äther verdünnt und nach der Filtration i. Vak. fraktioniert.

Ansatz mit

Clarit-Spezial			Floridin XXF		
Sdp. _{0,8} bis 110°	n _D ²⁵ 1.4750	Ausbeute 5 g	Sdp. _{0,8} bis 110°	n _D ²⁵ 1.4770	Ausbeute 6 g
110—155°	1.5110	8 g	110—155°	1.5120	7.5 g
Stark viscoser Dest.-Rückstand			Stark viscoser Dest.-Rückstand 21 g.		

Die Zahlen zeigen, daß kein wesentlicher Unterschied im Verhalten der beiden Bleich-erden gegenüber Isopren besteht.

Isobutylen reagierte bei +2° in Ggw. von Clarit Spezial nicht, während mit Floridin im Kontrollversuch in guten Ausbeuten ein Gemisch flüssiger Polymerisationsprodukte entstand.

Die chemische Zusammensetzung der beiden Erden entspricht etwa den im folgenden angegebenen Analysenwerten.

^{3a}) B. 57, 669 [1924]. ^{3a}) 18. Febr. 1948.

^{3b}) Journ. Amer. chem. Soc. 67, 1226 [1945]. ^{3c}) C. (Akademie-Verlag) 1947 I, 118.

Clarit⁴): 66.8% SiO₂, 17.8% Al₂O₃, 2.9% Fe₂O₃, 1.4% CaO, 2.5% MgO, 8.6% Glühverlust.

Floridin¹): 55.28% SiO₂, 21.05% Al₂O₃ + Fe₂O₃, 4.29% CaO + MgO, 1.89% K₂O + Na₂O, 17.88% H₂O.

Danach ist Clarit das stärker saure der beiden Aluminiumhydrosilikate.

Polymerisation des Isoprens mit Clarit bei 300°.

8 Bomben mit je 50 g Isopren und 10 g Clarit-Spezial (bei 200° getr.) wurden im Rohr unter Kohlendioxyd 3 × 24 Stdn. unter allmählicher Temperatursteigerung auf etwa 300° erhitzt. (Wegen ungleichmäßigen Gasdruckes war die Temperatur zeitweise etwas über 300° gestiegen.)

Das durch Aufnehmen mit Äther isolierte Reaktionsprodukt wurde bei gewöhnl. Druck, i. Vak. und i. Hochvak. in Fraktionen von je 20° Siedepunktsintervall bis 205°/0.5 Torr getrennt; der Rückstand wurde nicht näher untersucht. Die niedrigen und mittleren Fraktionen zerlegten wir nochmals bei 14 Torr in folgende Anteile:

I) 40—50° 3.5 g,	II) 50—60° 4 g,	III) 60—70° etwa 7 g,
IV) 70—80° 3 g,	V) 80—90° 3 g,	VI) 90—100° etwa 7 g,
VII) 100—110° 3 g,	VIII) 110—120° 5 g,	IX) 120—140° etwa 7 g.

Sämtliche Destillate rochen schwach petroleumähnlich undgaben mit Tetranitromethan Braunfärbung, deren Intensität mit steigendem Siedepunkt zunahm. Die Hauptfraktionen III, VI und IX wurden durch Destillation über Natrium bei gewöhnl. Druck weiter gereinigt und ergaben dann folgende Werte:

Faktion	A	B	C
Sdp.	162—170°	196—202°	235—240°
Gef.	C 87.78 H 12.12	C 88.56 H 11.48	C 88.94 H 11.39
Ber. für	(C ₅ H ₈) ₂	(C ₅ H ₇) ₂	(C ₅ H ₇) ₃
	C 87.83 H 12.17	C 88.48 H 11.52	C 88.81 H 11.19.

Die Siedepunkte der Fraktionen A und B sprechen für das Vorliegen eines Terpenkohlenwasserstoffs, während C wohl ein Sesquiterpen ist. Der geringere Wasserstoffgehalt der höher siedenden Anteile bestätigt das Ergebnis der Tetranitromethan-Probe vor der 2. Destillation. Die gefundenen C- und H-Werte zeigen, daß die niedrigstsiedende Fraktion A ein wenig wasserstoffreicher, die Fraktionen B und C etwas wasserstoffärmer als das Ausgangsmaterial Isopren (C₅H₈, ber. C 88.15, H 11.85) sind.

Hydrierung der Fraktion A (n_D¹⁶ 1.4503; d₄¹⁶ 0.8245): 2.1 g Sbst. in 50 ccm Eisessig nahmen bei Ggw. von 70 mg Platinoxyd im Verlauf von 18 Stdn. 720 ccm Wasserstoff (20°/756 Torr) auf; das entspricht, ber. für C₁₀H_{16.5}, 3.77 Atomen H. Die aus dem Hydrierungsprodukt gewonnene Fraktion vom Sdp.₇₆₆ 130—150° (über Natrium dest.) gab keine Färbung mit Tetranitromethan. Die Analyse spricht für die Anwesenheit eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs:

C ₁₀ H ₂₀ (140.2)	Ber. C 85.62 H 14.38	Gef. C 84.87 H 15.44.
C ₁₀ H ₂₂ (142.2)	Ber. C 84.40 H 15.60	

Hydrierung der Fraktion B: 2 g in 50 ccm Eisessig absorbierten bei Ggw. von 0.1 g Platinoxyd in 32 Stdn. 735 ccm Wasserstoff (18°/760 Torr), auf 0° umgerechnet = 690 ccm H₂, einer Anlagerung von 4.2 Atomen H (ber. für C₁₀H_{16.5}) entsprechend. Das Hydrierungsprodukt gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung und besaß über Natrium dest. den Siedepunkt 135—173°; n_D¹⁶ 1.4484, d₄¹⁶ 0.8155.

Ber. Mol.-Refr. für C ₁₀ H ₂₀	46.18	Gef. Mol.-Refr. 46.05.
C ₁₀ H ₂₀ (140.2)	Ber. C 85.62 H 14.38	Gef. C 86.32 86.28 H 13.92 14.25.
C ₁₀ H ₁₉ (139.2)	Ber. C 86.22 H 13.78	

Die Fraktion B bestand demnach vorwiegend aus 2-fach ungesättigten, cyclischen Kohlenwasserstoffen.

⁴) Die Mitteilung der Clarit-Analyse verdanken wir der Lieferfirma Süd-Chemie A.G., München.

Einwirkung von Nickel-Clarit auf Isopren bei 360° in einer
Wasserstoffatmosphäre.

500 g Isopren wurden mit 38 g frisch dargestelltem 19-proz. Nickel-Clarit-Katalysator⁵⁾ unter 50 atü Wasserstoff bei steigender Temperatur im Autoklaven geschüttelt. Zunächst wurde die Temperatur 24 Stdn. bei 260° gehalten und dann im Verlauf von 8 Stdn. auf 360° gesteigert. Nach dem Erkalten wurde der Autoklaveninhalt mit Äther herausgespült, filtriert, und die stark fluoreszierende äther. Lösung verdampft. Den Rückstand fraktionierten wir bei 14 Torr :

I	II	III	IV	V	VI	
33—50°	50—62°	62—72°	72—82°	82—90°	90—100°	
61 g	270 g	35 g	9 g	16 g	11.5 g	= 302.5 g
VII	VIII	IX	X	XI		
100—110°	110—120°	120—130°	130—150°	150—175°	Dest.-Rückstd.	
9.5 g	16.5 g	2 g	15.5 g	8 g	140 g	= 191.5 g
						494.0 g

Sämtliche Fraktionen gaben mit Tetranitromethan eine intensive Braunfärbung.

Die Hauptfraktion II (270 g) vom Sdp.₁₄ 50—62° wurde durch Destillation über Natrium bei Atmosphärendruck in 2 etwa gleich große Teile zerlegt:

Fraktion:	IIa	IIb
Siedepunkt	165—172°	174—179°
Brechungsindex	n_D^{20} 1.4730	$n_D^{28.5}$ 1.4780
Dichte	d_4^{20} 0.8382	$d_4^{28.5}$ 0.8454
Analyse	Gef. C 88.00 H 11.39	C 88.53 H 11.45
$C_{10}H_{16}$ (2 Mol. Cymol + 1 Mol. Menthان)	Ber. C 88.15 H 11.85	
Mol.-Refr.	Gef. 45.25	45.56
$C_{10}H_{16}(\frac{1}{2})$		Ber. 45.52

Hydrierung: Von 10 g Sbst. wurden in 50 cem Eisessig bei Ggw. von 0.5 g Platinoxyd (0°/760 Torr) aufgenommen:

Fraktion:	IIa	IIb
Wasserstoff	4000 cem	4260 cem
Ber. für $H_2(\frac{1}{2})$		3820 cem

Das Hydrierungsprodukt, über Natrium dest., gab keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Geruch wie Menthان.

Siedepunkt	(140—)160°	169—170°
Brechungsindex	$n_D^{28.5}$ 1.4350	
Dichte	d_4^{20} 0.7992	
Analyse	Gef. C 85.68 H 14.12	C 85.51 H 14.22
$C_{10}H_{20}$ (Menthان)	Ber. C 85.66 H 14.34.	
Eigenschaften ⁶⁾ für <i>p-trans</i> -Menthان: Sdp. 161°, n_D^{20} 1.4393, d_4^{20} 0.792;		
" für <i>p-cis</i> -Menthان: Sdp. 168.5, n_D^{20} 1.4515, d_4^{20} 0.816;		
" für <i>m</i> -Menthان: Sdp. 166—168°, n_D^{24} 1.440, d_4^{14} 0.8033.		

Wir hielten die beiden Hydrierungsprodukte für Gemische von *p*- und *m*-Menthان. Die folgenden Versuche erbrachten den Nachweis, daß das *p*-Menthان entstanden war.

Dehydrierung der Fraktion IIa vom Sdp. 165—172° mit Schwefel⁷⁾: 20 g wurden mit 4.7 g Schwefelpulver 24 Stdn. bei 180° unter Rückfluß erhitzt, der Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, die äther. Lösung filtriert und das nach

⁵⁾ Darstellung nach L. Covert, R. Connor u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1651 [1932] unter Verwendung von Clarit-Spezial an Stelle von Kieselgur.

⁶⁾ Nach Beilsteins Handbuch der organ. Chemie.

⁷⁾ Nach L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta 5, 356 [1922].

dem Verdampfen des Äthers zurückgebliebene rotbraune Öl destilliert: Sdp.₁₄ 50—60°, über Natrium dest. Sdp.₇₄₉ 172—174°; n_D²¹ 1.4830.

Oxydation des Dehydrierungsproduktes mit verd. Salpetersäure: 10 g des aus Fraktion IIa mit Schwefel erhaltenen Dehydrierungsproduktes wurden mit einem Gemisch von 50 g Salpetersäure (d 1.40) u. 75 g Wasser 16 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser auf das doppelte Vol. verdünnt und durch Absaugen 4 g einer festen gelblichen Masse erhalten. Beim Behandeln mit Äther ging der größte Teil in Lösung. Ein geringer in Äther unlöslicher Teil erwies sich als Terephthalsäure; Schmp. des Dimethylesters 140°.

Der ätherlösliche Anteil wurde mit 2 n NaOH ausgezogen, nach dem Ansäuern die Fällung abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgte durch Wasserdampfdestillation, Umlösen aus Äther + Petroläther (Sdp. 40°) sowie Umkristallisieren aus Wasser. Farblose Nadeln vom Schmp. 178° (*p*-Toluylsäure). Ein gelbes Öl, das in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Oxydation entstand, untersuchten wir nicht näher.

Behandlung von Isopren mit Nickel-Clarit bei 185°.

100 g Isopren wurden mit 10 g Nickel-Clarit im Rohr zunächst im Verlauf von 18 Stdn. auf 100° erhitzt, dann die Temperatur auf 185° gesteigert und 24 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Der Inhalt des Bombenrohrs zeigte blaßblaue Fluorescenz. Es wurde mit einer Widmer-Kolonne im Vak. fraktioniert; bei 64—66°/14 Torr destillierten 36 g über, der Rest war ein zähes Polymerisat. Das Destillat wurde bei 738 Torr über Natrium fraktioniert.

I) Sdp.₇₃₈ 166—170° 30 g, n_D²¹ 1.4738, II) Sdp.₇₃₈ 170—173° 4.5 g, n_D²¹ 1.4770. 1 g der Fraktion I wurde mit 5 ccm Salpetersäure (d 1.42) im Rohr bei 150° oxydiert. Das ätherunlösliche Oxydationsprodukt erwies sich als ein Gemisch von etwa 80% Terephthalsäure und 20% Isophthalsäure, die sich in Form der Dimethylester trennen ließen. Das I. Krystallisat schmolz wie Terephthalsäuredimethylester bei 135—140°; aus der eingeengten Mutterlauge krystallisierte der Isophthalsäuredimethylester vom Schmp. 67—70° aus.

Dehydrierung von Dipren mit Nickel-Clarit bei 185°.

25 g über Natrium dest. Dipren wurden mit 5 g Nickel-Clarit (19-proz.) im Rohr 24 Stdn. auf 185° erhitzt⁸⁾, das stark blau fluoreszierende Reaktionsprodukt in Äther gelöst, filtriert und mit der Widmer-Kolonne im Vak. fraktioniert.

I) Sdp.₁₄ 56—59° 8 g, n_D²¹ 1.4670, II) Sdp.₁₄ 59—61° 6.5 g, n_D²¹ 1.4830,
III) Sdp.₁₄ 61—145° 1 g, IV) Rückstand 4 g.

Fraktion I über Natrium dest.: Sdp.₇₄₇ 170—171°, n_D²¹ 1.4685. Riecht wie ein Men-than-Cymol-Gemisch.

C₁₀H_{16.4} (2 Mol. Menthan + 3 Mol. Cymol) Ber. C 87.89 H 12.11 Gef. C 87.92 H 12.16.

Fraktion II über Natrium dest.: Sdp.₇₄₇ 173.5—175°, n_D²¹ 1.4830. Geruch möhren-ähnlich wie Cymol.

C₁₀H₁₄ (Cymol, 134.2) Ber. C 89.43 H 10.52 Gef. C 89.15 H 10.79.

Oxydation von Fraktion II mit Salpetersäure: 5 g wurden mit einem Gemisch von 25 g Salpetersäure (d 1.42) und 37.5 g Wasser 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Als Oxydationsprodukte wurden neben einem nicht näher zu charakterisierenden halbfesten Produkt in der Hauptsache ein Gemisch von Terephthalsäure (überwiegend) und Isophthalsäure erhalten, die sich als Dimethylester durch fraktionierte Krystallisation trennen ließen.

⁸⁾ Bei einer Temperatur von 150° gelang die Dehydrierung des Diprens mit Nickel-Clarit nicht.