

Zur Darstellung sehr reiner Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe von extrem hohem Reinheitsgrad werden als Testsubstanzen vor allem für die Gaschromatographie dringend benötigt. Geeigneter als die Isolierung aus Erdölprodukten erscheint die Herstellung der Substanzen durch Hydrierung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Nach S. LANDA u. Mitarb.^{1), 2)} ist mit WS_2 oder MoS_2 als Katalysator eine vollständige Hydrierung dieser Verbindungen bei etwa 200 at und 300 bis 350° C möglich. Die Herstellung des Katalysators aus Ammoniumwolframat bzw. -molybdat über $(NH_4)_2WS_4$ bzw. $(NH_4)_2MoS_4$ durch hydrierende Zersetzung im Autoklaven ist jedoch sehr umständlich.

Wir hydrierten eine Reihe von Oxo- und Oxyverbindungen unter den angegebenen Bedingungen und kamen zu folgenden Ergebnissen: a) Handelsübliches, für Schmierzwecke hergestelltes MoS_2 von hoher spezifischer Oberfläche³⁾ weist dieselbe katalytische Wirkung auf wie die im Autoklaven hergestellten Sulfide. Die umständliche Katalysatorherstellung kann also vermieden werden.

b) Der gewünschte hohe Reinheitsgrad war nicht zu erreichen, da bei den hohen Reaktionstemperaturen stets einige Prozent an Crackprodukten entstanden:

γ -Phenylpropanol z. B. wurde bei 350° zwar restlos hydriert (Hauptprodukt: n-Propylbenzol), das IR-Spektrum wies jedoch in der Gasphase CH_4 und C_2H_6 (Molverhältnis 8:1), in der Flüssigphase Äthylbenzol und Toluol als Verunreinigung auf.

n-Octanol erforderte für die vollständige Umsetzung sogar 380°. Das IR-Spektrum der Gasphase zeigte CH_4 und etwas C_2H_6 , die Kopffraktion der Flüssigphase enthielt laut Gaschromatogramm n-Heptan und etwas n-Hexan.

2-Methyl-7-äthylnonan-(4)⁷⁾ ergab nach der Hydrierung laut Gaschromatogramm in der Kopffraktion 2- und 3-Methylpentan, die zusammengefügt gerade das erwartete Endprodukt 2-Methyl-7-äthylnonan ergeben würden. Nach IR-spektrographischem Befund war ferner ein niedrigsiedendes Keton enthalten.

Da zur Vermeidung von Crackprodukten die Hydrierung bei tieferer Temperatur durchgeführt werden müßte, wurden in der Folgezeit andere Katalysatoren erprobt. Hierbei erwies sich ein Kupfer-Chromoxyd-Vollkontakt⁴⁾ für den vorliegenden Zweck als der weitaus geeignete. Mit ihm gelang es, Acetophenon bei 180 bis 200° [S. LANDA²⁾ MoS_2 300°] und Benzylalkohol bei 200 bis 230° (MoS_2 320°) ohne Bildung von Crackprodukten vollständig zu Äthylbenzol bzw. Toluol zu hydrieren, wie IR-spektrographisch nachgewiesen wurde.

Aliphatische Oxy- und Oxo-Verbindungen dagegen erfordern auch bei Kupfer-Chromoxyd ähnlich wie bei MoS_2 höhere Temperaturen zur Hydrierung als die entsprechenden aromatischen. n-Hexanol z. B. benötigte eine Hydriertemperatur von 340 bis 360°, wobei wieder CH_4 und C_2H_6 als Crackprodukte auftraten.

Die Hydrierung von Oxoverbindungen erfolgt in Stufen über die entsprechenden Oxyverbindungen und Olefine [vgl. S. LANDA u. Mitarb.^{5)]]. Für die einzelnen Reaktionsstufen wurden daher jeweils verschiedene Katalysatoren eingesetzt, wodurch allein eine vollständige Hydrierung aliphatischer Oxoverbindungen bei tiefer Temperatur ermöglicht wird. So wurde bereits von H. ADKINS u. Mitarb.⁶⁾ Kupferchromit zur Hydrierung von Oxo- zu Oxy-Verbindungen verwendet.}

Zur Darstellung von 1-Iso-propylheptan aus 1-Isopropylheptanon-(2)⁷⁾ wurde deshalb folgender Weg beschritten: Mit Kupfer-Chromoxyd wurde zunächst das Keton bei 190° zu 1-Isopropylheptanol-(2) hydriert. Bei einer Steigerung der Temperatur auf 270° erfolgte Dehydratisierung des Alkohols zu einem Gemisch isomerer Olefine. Dieses Gemisch wurde ohne weitere Aufarbeitung mit Pt/Al_2O_3 als Katalysator bei 220° zum 1-Isopropylheptan hydriert.

Nach IR-spektrographischem Befund enthielt das Endprodukt lediglich eine Spur von Keton aus der ersten Stufe, das jedoch durch einfache Vakuumdestillation leicht abgetrennt werden konnte. Ohne zeitraubende und schwierige Reinigungsverfahren erhielten wir so einen Reinst-Kohlenwasserstoff, der laut Gaschromatogramm weniger als 0,01% an Verunreinigungen enthielt.

Untersuchungen zur weiteren Verbesserung der Bedingungen sowie zur Klärung des Reaktionsmechanismus sind im Gange.

Institut für Erdölforschung, Hannover

E. KUSS, J. MOOS und H. STEGEMEYER

Eingegangen am 25. Oktober 1960

¹⁾ LANDA, S., u. J. MOSTECKY: Freiburger Forschungshefte A 36, 58 (1955). — ²⁾ LANDA, S., u. O. WEISSER: Coll. českoslov.

chem. Commun. 22, 93 (1957). — ³⁾ Verwandt wurde Molykote Pulver „mikrofein“ der Molykote Produktionsgesellschaft München. ⁴⁾ Hersteller Degussa, Hanau/Main. — ⁵⁾ LANDA, S., O. WEISSER u. J. MOSTECKY: Coll. českoslov. Chem. Commun. 22, 1006 (1957); 24, 1036 (1959). — ⁶⁾ ADKINS, H., u. Mitarb.: Amer. Soc. 52, 4349, 5192 (1930). — ⁷⁾ Von den Chemischen Werken Hüls freundlicherweise überlassen.

Zur Kenntnis des Homoolestranols

Bei ihren Untersuchungen über die Inhaltsstoffe der Olivenblätter isolierten POWER und TUTIN¹⁾ eine Neutralsubstanz vom Schmelzpunkt 210° und dem Drehwert $[\alpha]_D = +71,0^\circ$, die sie Homoolestranol nannten und der sie die Summenformel $C_{27}H_{46}O_2$ zuerteilten. Weitere Angaben über das Homoolestranol werden nicht gemacht.

Bei der Aufarbeitung alkoholischer Olivenblätterextrakte wurden nach Abtrennung der Oleanolsäure 3 g Neutralsubstanz erhalten, die in Benzol an 60 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Elution mit 100 ml Benzol lieferte ein nicht näher untersuchtes Paraffin; bei der Elution mit weiteren 4 Liter Benzol wurden 0,17 g eines farblosen Produktes erhalten, das nach Kristallisation aus Methanol in rechteckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 210 bis 211° resultierte, offenbar das Homoolestranol von POWER und TUTIN. Die Verbindung kristallisiert mit Lösungsmittel, das im Vakuum von 0,02 Torr bei 110° abgegeben wird. Der Drehwert beträgt $[\alpha]_D^{20} = +76,9^\circ$ ($c = 1,17$; Chloroform). Homoolestranol läßt sich mit Acetanhydrid in Pyridin bei 20° zum Diacetylhomoolestranol, das aus Methanol in langen Prismen vom Schmelzpunkt 181 bis 183° und $[\alpha]_D^{20} = +68,2^\circ$ ($c = 1,07$; Chloroform) kristallisiert, acetylieren. Das acetylierte Produkt zeigt im IR-Spektrum keine Hydroxylbande mehr; es liegen also beide Sauerstoffatome als veresterbare Hydroxylgruppen vor. Eine chloroformische Lösung von Homoolestranol gibt mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung, was auf eine oder mehrere Doppelbindungen hinweist. Das IR-Spektrum des Diacetates zeigt eine C=C-stretching-Bande bei 1660 cm^{-1} . Beim Versuch, Diacetylhomoolestranol in Eisessig in Gegenwart von Platin unter Normalbedingungen zu hydrieren, wurde das unveränderte Ausgangsprodukt zurückgewonnen. Es handelt sich daher um eine sterisch gehinderte Doppelbindung bzw. mehrere Doppelbindungen. Mit CrO_3 in Pyridin wird Homoolestranol in geringer Ausbeute zu einem Neutralprodukt oxidiert, das nach Chromatographie in einem Gemisch aus 4 Teilen Petroläther (Kp. 30 bis 50°) und einem Teil Benzol an Al_2O_3 und wiederholter Kristallisation aus Methanol bei 166 bis 168° unter Gasentwicklung schmilzt und den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +95,5^\circ$ ($c = 1,36$; Chloroform) hat. Dieses Produkt läßt sich mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin in 24 Std bei 20° oximieren. Das Oxim kristallisiert aus Methanol in Nadelchen und schmilzt bei 247 bis 248° unter Zersetzung.

Aus den Analysendaten des Homoolestranols (Gef. C 80,96; H 11,33) und des Diacetylderivates (Gef. C 77,75; H 10,45) läßt sich nicht entscheiden, ob den beiden Verbindungen die von POWER und TUTIN vorgeschlagene Summenformel $C_{27}H_{46}O_2$ bzw. $C_{31}H_{50}O_4$ zukommt oder ob es sich um ein Triterpeniol handelt: $C_{27}H_{46}O_2$, Ber. C 80,55, H 11,52; $C_{31}H_{50}O_4$, Ber. C 76,50, H 10,40. Triterpen, $C_{30}H_{50}O_2$, Ber. C 81,38, H 11,39; $C_{34}H_{54}O_4$, Ber. C 77,25, H 10,33. Für letztere Annahme sprechen das gemeinsame Vorkommen des Homoolestranols mit der Oleanolsäure in den Olivenblättern und die positiven Drehwerte der oben angeführten Verbindungen. Die Untersuchungen werden nach Isolierung einer größeren Menge Homoolestranol fortgesetzt.

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Jena (Direktor: Prof. Dr. G. DREFAHL)

SIEGFRIED HUNECK

Eingegangen am 6. Oktober 1960

¹⁾ POWER, F. B., u. F. TUTIN: J. Chem. Soc. [London] 1908, 891.

Rescidin, ein Alkaloid aus Rauwolfia vomitoria Afz.*)

Bei der Untersuchung der schwach basischen Alkaloide einer Rauwolfia vomitoria Afz.-Wurzeldroge isolierten wir eine bisher nicht beschriebene Base der Bruttoformel $C_{34}H_{40}O_9N_2$ (620,70) [gef.: C 65,74; H 6,51; O 23,15; N 4,49; OCH_3 24,80%; ber.: C 65,71; H 6,49; O 23,20; N 4,52; 5 OCH_3 25,00%]. Wir haben das Alkaloid Rescidin benannt. Es wurde erhalten bei der Auftrennung der schwachen Basen über eine Silicagelsäule mit Benzol unter Zusatz von 1 bis 2% Methanol. Das Alkaloid war in den mit Benzol + 2% Methanol erhaltenen