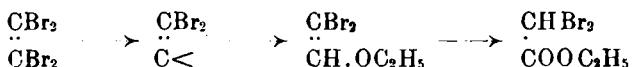


**23. Heinrich Biltz: Acetylen- oder Acetyliden-Verbindungen — ein Beitrag zur Kenntnis der »Oxydations-Umlagerungen«<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 31. Dezember 1912.)

Nef<sup>2)</sup> hat bekanntlich zahlreiche Mono- und Disubstitutionsprodukte des Acetylens als Acetylidenverbindungen aufgefaßt, so namentlich Halogenderivate, wie das Dijod-acetylen JC:CJ als Dijod-acetyliden<sup>3)</sup> J<sub>2</sub>C:C. Diese Ansicht wurde in einer Arbeit seines Schülers Lawrie<sup>4)</sup> auf alle Halogenderivate des Acetylens ausgedehnt und dabei wiederholt als sicher bewiesen hingestellt. Da sie auch in Lehrbücher übergegangen ist, scheint es zweckmäßig, darauf hinzuweisen, daß die als Beweis für diese Anschauung vorgebrachten Tatsachen, wie im Folgenden gezeigt werden soll, auch eine andere Erklärung zulassen, und daß diese Erklärung den Vorzug verdient.

Nef fand, daß Tetrabrom-äthylen mit alkoholischer Natrium-äthylat-Lösung Dibromvinyl-äthyl-äther liefert; diesem weist er die Formel Br<sub>2</sub>C:CH.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zu, weil er beim Eintropfen in starke, auf -10° abgekühlte Salpetersäure (Dichte 1.4) in guter Ausbeute Dibromessigsäure-äthylester gibt. Die Bildung von Dibromvinyl-äthyl-äther erklärt er durch Anlagerung von Alkohol an Dibrom-acetyliden Br<sub>2</sub>C:C<, welches durch unsymmetrische Bromabspaltung aus Tetrabrom-äthylen entstanden sei. Folgende Formeln geben die Reihenfolge der Umsetzungen in der Nefschen Anschauungsweise wieder.



Zur Zeit der Nefschen Untersuchung kannte man den Stoff C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> noch nicht. Erst 1903 fand Lemoult<sup>5)</sup> ein zu seiner Gewin-

<sup>1)</sup> Unter der Bezeichnung »Oxydations-Umlagerungen« sei eine größere Zahl von Reaktionen zusammengefaßt, bei denen substituierte Äthylen-Aufnahme eines Sauerstoffatoms und Wanderung eines Substituenten (meist Halogen oder Aryl) an das benachbarte Äthlen-Kohlenstoffatom erleiden. Die Doppelbindung geht dabei in eine einfache Bindung über. Der Vorgang steht den Pinakolin-Umlagerungen nahe. Eine eingehende Bearbeitung dieser und ähnlicher Beziehungen ist in Vorbereitung.

<sup>2)</sup> J. H. Nef, A. 298, 332 [1897].

<sup>3)</sup> Der Name Dijod-acetyliden ist schon in die weitere wissenschaftliche Literatur gedrungen, z. B. B. Heile, Habilitationsschrift, Breslau 1905 und Volkmanns Sammlung Klinischer Vorträge Nr. 388, S. 149 (1905).

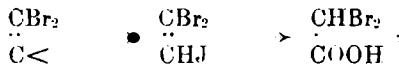
<sup>4)</sup> J. W. Lawrie, Am. 36, 487 [1906]; mit Reserve wiedergegeben in V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der org. Chem., 2. Auflage, 1. Bd., 2. Abteil. 50, 59 (1909).

<sup>5)</sup> P. Lemoult, C. r. 136, 1333 [1903].

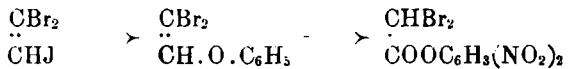
nung geeignetes Verfahren. Später hat Lawrie den Stoff nach diesem Verfahren hergestellt und ihm auf Grund seiner Versuche die unsymmetrische Formel eines Dibrom-acetylidens,  $\text{Br}_2\text{C:C}<$ , zugeschrieben.

Lawries Untersuchung zeigt nun zunächst, daß das reine Präparat gar nicht imstande ist, Alkohol anzulagern, wie es die Nef'sche Theorie verlangt. Um sie zu retten, wurde eine Hilfshypothese nötig; nämlich die, daß Dibrom-acetylidien in zwei Formen bestände: in der gewöhnlichen, wenig reaktionsfähigen  $\text{Br}_2\text{C:C}>$  und einer zweiten unbeständigen  $\text{Br}_2\text{C:C}<$ , die gleichsam *in statu nascendi* reaktionsfähig sei.

Die Dibrom-acetylidien-Formel des Stoffes  $\text{C}_2\text{Br}_2$  stützte Lawrie durch folgende zwei Umsetzungen. Mit Jodwasserstoff entstand Dibrom-jod-äthylen, das mit rauchender Salpetersäure bei  $-10^\circ$  Dibrom-essigsäure lieferte:



und das mit Natriumphenolat in einen Dibromvinyl-phenyl-äther überging; da dieser mit rauchender Salpetersäure bei  $-10^\circ$  in Dibromessigsäure-dinitrophenylester überzuführen war, wurde ihm die Formel  $\text{Br}_2\text{C:CH.O.C}_6\text{H}_5$  zugewiesen.



Da ferner aus »Dibrom-acetylidien« und Jod dasselbe Dibrom-dijod-äthylen gewonnen wurde, das Nef aus »Dijod-acetylidien« und Brom erhalten hatte, so wurde für den Stoff  $\text{C}_2\text{J}_2$  ebenfalls die unsymmetrische Formel eines »Dijod-acetylidens« gefolgert. Aus der Konstitution dieses Stoffes hatte Nef auf die ebenfalls unsymmetrische Formel des »Monobrom-acetylidens«  $\text{BrHC:C}<$  geschlossen, da dieses unter Jod-Addition und darauffolgender Bromwasserstoff-Abspaltung in Dijod-acetylidien übergeht.

Man erkennt, daß der springende Punkt der Beweisführung die Bildung von Dibrom-essigsäure oder entsprechender Stoffe ist, in denen beide Bromatome an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden sind, woraus auf die entsprechende Stellung der Bromatome im Dibromvinyl-äthyl-äther, im Dibrom-jodäthylen und im Dibromvinyl-phenyl-äther geschlossen wird. Das ist aber nicht zulässig, da bei der Oxydation substituierter Äthylene ganz regelmäßige Umlagerungen auftreten. Zuerst hat das Demole<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> E. Demole, B. 11, 315, 1307 [1878]: 12, 2245 [1879].

beim unsymmetrischen Dibrom-äthylen gezeigt, das durch Luft-Sauerstoff zu Monobrom-essigsäurebromid oxydiert wird:



und beim Tribrom-äthylen, das unter den gleichen Bedingungen in Dibrom-essigsäurebromid übergeht.

Unsymmetrisches Chlor-brom-äthylen lieferte Chlor-acetylchlorid und Brom-acetylchlorid<sup>1)</sup>. In gleicher Weise oder mit Ozon oxydierte Swarts<sup>2)</sup> zahlreiche andere Halogenderivate des Äthyleins. Nef<sup>3)</sup> selbst zeigte, daß Tetrabrom-äthylen bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in Tribrom-acetylchlorid und weiter in Tribrom-essigsäure übergeht; die gleiche Oxydation und die des Tetrachlor-acetylens zu Trichlor-acetylchlorid gelang mir<sup>4)</sup> bei Verwendung eines Gemisches von wasserfreier Salpetersäure und Schwefelsäure bei guter Mischung in der Kälte.

Die Tatsächlichkeit dieser Vorgänge ist von verschiedenen Forschern und bei verschiedener Arbeitsweise festgestellt, so daß jeder Zweifel ausgeschlossen ist. Die Erklärung ist schwieriger. Um diese »Oxydations-Umlagerungen« dem Verständnis näher zu bringen, wendet Nef<sup>5)</sup> seine Methylen-Theorie an, wie das vor ihm auch Demole mit Vorsicht getan hatte. Ihr Gedankengang sei am Beispiele des Tetrabrom-äthylens durch folgende Formelfolge wiedergegeben:



Es wird also zunächst unsymmetrische Abspaltung zweier Bromatome, Sauerstoffanlagerung an das dadurch zweiwertig gewordene Koblenstoffatom und darauf erfolgende Wiederanlagerung der abgespaltenen Bromatome an die erhalten gebliebene Doppelbindung angenommen. In gleicher Weise erklärte Lawrie<sup>6)</sup> die Überführung von Dibrom-jod-äthylen zu Dibrom-essigsäure, ohne zu beachten, daß der frei werdende Jodwasserstoff durch die vorhandene rauchende Salpetersäure zweifellos einer sofortigen Oxydation anheimfallen würde.

<sup>1)</sup> Vergl. E. Demole, B. 11, 1303 [1878].

<sup>2)</sup> Fred. Swarts, Bull. Acad. roy. de Belgique [3] 34, 317 [1897]; 35, 849 [1898]; 36, 540 [1898]; vergl. auch A. Besson, C. r. 118, 1348 [1894].

<sup>3)</sup> J. H. Nef, A. 308, 324 [1899].

<sup>4)</sup> H. Biltz, B. 35, 1533 [1902].

<sup>5)</sup> J. H. Nef, A. 298, 365 [1897]; E. Demole, B. 11, 1310 [1878].

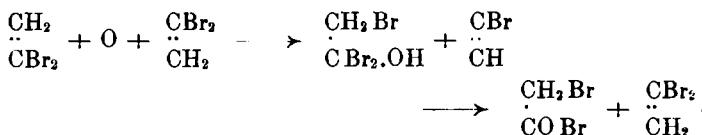
<sup>6)</sup> J. W. Lawrie, Am. 36, 497 [1906].

Diese Interpretation versagt ferner bei den Äthyl- und Phenyläthern des Dibrom-vinylalkohols. Nach dieser Theorie müßte sich aus den Äthern Alkohol bezw. Phenol abspalten und später an das inzwischen gebildete Br<sub>2</sub>C:CO wieder anlagern. Das ist aber ausgeschlossen, da die Reaktion in Gegenwart von rauchender Salpetersäure erfolgt, die Alkohol sicher sofort oxydieren, Phenol zu Trinitro-phenol nitrieren würde. Schon daraus ergibt sich die Unhaltbarkeit der Demole-Nefschen Erklärung für die Oxydations-Umlagerungen bei Äthylen-derivaten.

Noch eine weitere Betrachtung führt ebenfalls zu ihrer Ablehnung. Phenylierte Äthylen erleiden nämlich bei der Oxydation die gleiche Umlagerung wie halogenisierte Äthylen. Das zeigten Klinger und Lönnes<sup>1)</sup> beim Diphenylen-diphenyl-äthylen, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, das bei der Oxydation in Diphenylen-phenylbenzoyl-methan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, überging, und Delacre<sup>2)</sup>, der Tetraphenyl-äthylen mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung zu Benzoyl-triphenyl-methan ( $\beta$ -Benzpinakolin), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.C.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, oxydierte.

Nach Nef müßte man in diesen Fällen annehmen, daß sich zwei Phenyle von ein und demselben Kohlenstoff abspalten und sich dann an die Doppelbindung des inzwischen oxydierten Restes wieder anlagern; bei der großen Neigung freier Phenyle, sich zu Diphenyl zu vereinigen, erscheint das nicht annehmbar.

Ein weiterer Versuch, die Oxydations-Umlagerung halogenisierter Äthylen zu erklären, röhrt von Wagner<sup>3)</sup> her. Nach ihm sollen sich je zwei Mole der Äthylenverbindung paarweise an der Umsetzung beteiligen, wie folgendes Schema der Oxydation des 1.1-Dibrom-äthylen zeigt:



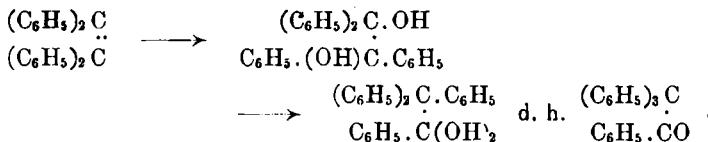
Dies an und für sich komplizierte Schema hat den später gefundenen Tatsachen nicht standgehalten. Es versagt für wasserstofffreie Olefine, wie Tetrachlor-äthylen, bei denen es zur Annahme von chloroxylhaltigen Zwischenprodukten führt und ist völlig unhaltbar für die Erklärung von Oxydations-Umlagerungen, bei denen Phenyl wandert.

<sup>1)</sup> H. Klinger und C. Lönnes, B. 29, 2152 [1896].

<sup>2)</sup> M. Delacre, Bl. [3] 4, 470 [1890]. Weitere Beispiele vergl. bei A. Werner und A. Grob, B. 37, 2887 [1904].

<sup>3)</sup> G. Wagner, B. 21, 3356 [1888].

Den richtigen Weg zur Auffassung der Oxydations-Umlagerungen haben Werner und Grob<sup>1)</sup> gewiesen. Zweifellos liegt ein Spezialfall bezw. ein Analogon zur Pinakolin-Umlagerung vor. Charakteristisch ist, daß ein Sauerstoffatom an die Stelle eines Halogenatoms oder eines Phenyls tritt, die ihrerseits unter Aufhebung der Doppelbindung an das benachbarte Koblenstoffatom wandern. Wie vielfache Beispiele zeigen, sind Äthylenverbindungen zur Aufnahme zweier Hydroxyle befähigt; die in unserem Falle gebildeten  $\alpha$ -Glykole erleiden dann nach Werner und Grob normale Pinakolin-Umlagerung, z. B.:



Ich möchte von ihnen nur insofern abweichen, als ich als Zwischenprodukte nicht die freien Glykole, sondern, vielfach wenigstens, ihre Ester annehme, und zwar, weil die Umlagerung fast regelmäßig in wasserfreiem Medium erfolgt. Gelegentlich können sich auch Glykoläther bilden, falls Alkohole als Lösungsmittel verwendet worden sind. Die Bildung solcher Äther habe ich bei der Oxydation der Diphenyl-glyoxalone nachgewiesen und die der Ester wahrscheinlich gemacht<sup>2)</sup>.

Wenn aber Sauerstoff oder Ozon als Oxydationsmittel ohne jedes Lösungsmittel verwendet werden, versagt diese Erklärung. Hier kann man auf die Henrysche<sup>3)</sup> Annahme eines Äthylenoxyds als Zwischenprodukt zurückgreifen, zumal nach Versuchen von Würtz<sup>4)</sup> beim Bromieren von Äthylenoxyd ein Stoff entsteht, der sich leicht in Essigsäure überführen läßt, und der wohl Monobrom-äthylenoxyd ist; noch leichter kann die Umlagerung aller Voraussicht nach in Gegenwart zweier negativer Substituenten erfolgen. Daß die Aufspaltung der Äthylenoxyde als ein Spezialfall der Pinakolinumlagerung aufzufassen ist, soll in einer späteren Arbeit gezeigt werden. Übrigens ist die Annahme eines Zwischenproduktes gar nicht erforderlich. Viel wahrscheinlicher dünkt mir, daß Anlagerung von Sauerstoff und Wanderung von Halogen gleichzeitig stattfinden, dergestalt, daß der hinzugetretende Sauerstoff das Halogen von seinem Platze verdrängt, und das Halogen sich an einer anderen Stelle des Mols wieder anlagert. Da-

<sup>1)</sup> A. Werner und A. Grob, B. **37**, 2889 [1904].

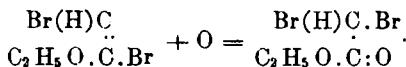
<sup>2)</sup> H. Biltz, A. **368**, 156, 163 [1909].

<sup>3)</sup> L. Henry, B. **12**, 1841 [1879]; ihm schließt sich an F. Swarts, Bull. Acad. roy. de Belgique [3] **36**, 549 [1898].

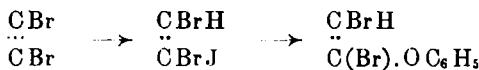
<sup>4)</sup> Ad. Würtz, A. ch. [3] **69**, 326 [1863].

durch würde diese Umsetzung in gewisse Beziehung zur Waldenschen Umkehrung treten, die neuerdings durch A. Werner<sup>1)</sup> und E. Fischer<sup>2)</sup> in entsprechender Weise erklärt worden ist.

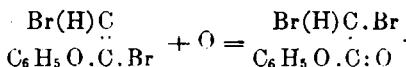
Die Einzelheiten vom Mechanismus der Oxydations-Umlagerungen, so interessant sie für sich sind, besitzen für die Interpretation der Versuche von Nef und Lawrie nur untergeordnete Bedeutung; es genügt die Feststellung, daß bei der Oxydation substituierter Äthylene Wanderung von Substituenten eintritt, und daß Halogene zu solcher Wanderung besonders befähigt sind. Man darf also aus der Bildung von Dibrom-essigsäure bei der Oxydation eines substituierten Olefins nicht darauf schließen, daß auch in ihm die Halogenatome an demselben Kohlenstoffatome gestanden haben. Vielmehr umgekehrt: da bei Oxydation halogenisierter Äthylene stets eine Halogenwanderung statt hat, ist auf eine Verteilung der Halogenatome auf beide Kohlenstoffatome des Äthylens zu schließen. Die Nefsche Überführung von Dibromvinyl-äthyl-äther in Dibromessigsäure-äthylester ist demnach wie folgt zu formulieren:



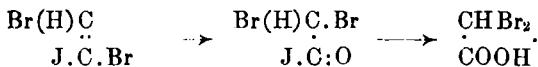
Der Lawriesche Dibromvinyl-phenyl-äther ist nach meiner Meinung folgendermaßen entstanden:



Bei der Oxydation lagert er sich um:



Die Bildung von Dibrom-essigsäure bei der Oxydation von Dibrom-jod-äthylen<sup>3)</sup> erklärt sich schließlich:



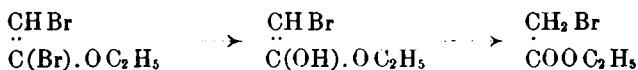
Meine Erklärung wird in allerbester Weise dadurch gestützt, daß Dibrom-essigsäure aus den genannten Ausgangsstoffen nur dann entsteht, wenn oxydiert wird. Bei einfacher Umsetzung mit Wasser bzw. Alkohol entstehen dagegen Derivate der Monobrom-essigsäure.

<sup>1)</sup> A. Werner, B. 44, 881 [1911]; vergl. auch J. Gadamer, Ch. Z. 36, 1327 [1912].

<sup>2)</sup> E. Fischer, A. 381, 123 [1911].

<sup>3)</sup> Tribrom-äthylen verhält sich ebenso. Lawrie, S. 496.

Nef erhielt aus Dibromvinyl-äthyl-äther mit alkoholischem Kaliumhydroxyd schon in der Kälte Monobromessigsäure-äthylester:



Die entsprechende Umsetzung hat Slimmer<sup>1)</sup> mit dem Phenyläther durchgeführt; und Lawrie hat sie bestätigt, indem er den Phenyläther des Dibrom-vinylalkohols durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Essigsäure auf 100° in Monobrom-essigsäure oder deren Ester überführte.

Nef erklärt diese Umsetzungen durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus dem Dibromvinyl-äther,  $\text{Br}_2\text{C:CH. OR}$ , zu Alkoxy-brom-acetylen  $\text{BrC:C. OR}$  und Wasseranlagerung an dieses. Dabei wäre aber Bildung von Monobrom-essigsäureorthoester zu erwarten, wie sich in der Tat der entsprechende Monojod-essigsäureorthoester<sup>2)</sup> aus Dijod-acetylen und alkoholischem Kaliumhydroxyd bildet. Auch wären bei dem von Nef angenommenen komplizierten Reaktionsverläufe kaum die guten Ausbeuten zu erklären, welche die Dibrom-vinyläther im Gegensatz zum Dijod-acetylen geben.

Im Einklang mit meiner Formulierung des Dibrom-acetylens  $\text{BrC:CCBr}$ , steht schließlich die Beobachtung von Lemoult und von Lawrie, daß es in alkoholischer Lösung mit Luftsauerstoff — allerdings in schlechter Ausbeute — zu Oxalyl-bromid,  $\text{BrCO.COBr}$ , oxydiert wird; um diese Bildung zu erklären, ist Lawrie zur Annahme eines Dikohlenoxyds,  $\text{OC:CO}$ , gezwungen.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die Untersuchungen von Nef und seinen Schülern keinen Beweis für die Acetyliden-Formel der Halogensubstitutionsprodukte des Acetylens geliefert haben. Die von ihnen gefundenen Tatsachen sprechen vielmehr eindeutig für die Acetylen-Formel. Die Acetylen-Formel des Dijod-acetylens,  $\text{JC:CJ}$ , wird des weiteren durch seine vor einigen Jahren von mir gefundene glatte Darstellung aus Acetylen, an dessen Formel  $\text{HC:CH}$  bisher nie ein Zweifel geäußert ist, gestützt: es bildet sich aus ihm bei der Jodierung mit Hypojoditen und Jod<sup>3)</sup>, wobei die Wasserstoffatome des Acetylens einfach durch Jod ersetzt werden. Die Formeln der von Nef und seinen Mitarbeitern erhaltenen Derivate sind entsprechend zu verändern.

Kiel und Breslau, Chemische Universitätslaboratorien.

<sup>1)</sup> M. Slimmer, B. 36, 290 [1903]. <sup>2)</sup> J. U. Nef, A. 298, 348 [1897].

<sup>3)</sup> H. Biltz, E. Küppers, B. 37, 4412 [1904].