

38. Werner Hunsmann: Nachweis und Synthese des Triacetylens.

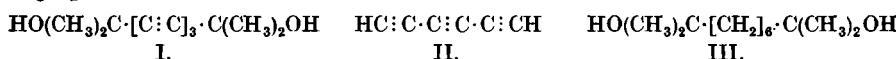
[Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls, Marl.]

(Eingegangen am 11. November 1949.)

In dem nach dem Lichtbogenverfahren gewonnenen Acetylen wurde ein bisher unbekanntes Homologes des Acetylens, das Triacetylen, entdeckt. Es wurde als 2.9-Dimethyl-dekatriin-(3.5.7)-diol-(2.9), das Additionsprodukt des Kohlenwasserstoffs mit 2 Mol. Aceton isoliert. Seine Konstitution wurde über das Octatriin-(2.4.6)-diol-(1.8), welches in analoger Weise mit Formaldehyd entsteht und durch Hydrierung in Octandiol-(1.8) übergeführt wurde, bewiesen und durch Synthese des Kohlenwasserstoffs sichergestellt.

Bei der Gewinnung von Acetylenen durch Crackung von Methan im elektrischen Lichtbogen¹⁾ entstehen neben ihm noch eine Reihe von Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen und z. Tl. mehr als einer Dreifachbindung im Molekül. Zobel²⁾ führt diese Stoffe an, soweit sie bisher bekannt geworden sind; er erwähnt dabei auch das Triacetylen. V. Grignard und Tchéoufaki³⁾ beschreiben ein Monojodtriacetylen, ferner ein Dichlortriacetylen. Der Kohlenwasserstoff selbst wurde bisher aber noch nirgends beschrieben. Im folgenden wird über seinen Nachweis und seine Synthese berichtet.

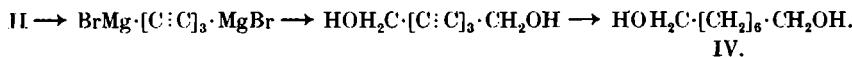
Bei der von Zobel beschriebenen Reinigung des Lichtbogenacetylens werden die Begleitstoffe durch fraktionierte Kondensation in 3 Stufen, bei -10 , -40 und -75° in flüssiger Form abgeschieden. Das Triacetylen lässt sich in der bei -40° abgeschiedenen Fraktion nachweisen, indem man zunächst die darin ebenfalls enthaltenen Acetylene mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen durch fraktionierte Destillation abtrennt. Triacetylen bleibt zusammen mit anderen Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit 5, 6 und 8 Kohlenstoffatomen im Rückstand, der mit Äthylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung umgesetzt wird. Dabei bilden sich die entsprechenden Magnesiumbromid-Verbindungen vom Typus $R \cdot C : C \cdot MgBr$, die mit Aldehyden und Ketonen in der bekannten Weise zu Alkoholen umgesetzt werden können. Wir wählten Aceton, da dieses mit Diacetylen auf dem gleichen Wege das gut krystallisierte 2.7-Dioxy-2.7-dimethyl-octadiin-(3.5), $HO(CH_3)_2C \cdot C : C \cdot C : C \cdot C(CH_3)_2OH$ vom Schmp. 131° gibt. In der Tat gelingt es bei der analogen Umsetzung des Rückstandes, einen gut krystallisierten Stoff vom Schmp. 154° abzuscheiden, der nach Reinigung durch Hochvakuum-Sublimation die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_2$ hat und dem aus Analogiegründen die Formel eines 2.9-Dioxy-2.9-dimethyl-dekatriins-(3.5.7) (I) zugesprochen werden kann.

¹⁾ P. Baumann, Angew. Chem. [B] 20, 249 [1948].²⁾ Angew. Chem. [B] 20, 260 [1948]. ³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 188, 357 [1929].

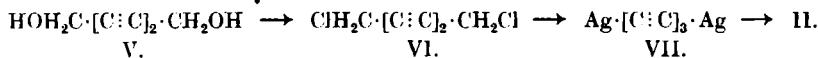
Da der Sauerstoff nur aus dem angelagerten Aceton stammen kann, muß dem Ausgangsacetylen die Bruttoformel C_6H_2 zukommen. I nimmt beim Hydrieren mit Platinoxyd 6 Mol. Wasserstoff auf und geht über in einen bei 68° schmelzenden Stoff $C_{12}H_{26}O_2$ (III).

Danach kommt als Konstitution für den Kohlenwasserstoff C_6H_2 nur die eines Triacetylens (II) in Betracht.

Einen weiteren Beweis für die Konstitutionsformel II liefert ein dem obigen analoger Versuch, bei dem das Aceton durch Formaldehyd ersetzt wird. Bei der Hydrierung entsteht ein Stoff, der in seinen Eigenschaften vollständig mit Oktandiol-(1.8) (IV) übereinstimmt:



Einen dritten Beweis für die Konstitution von II liefert seine Synthese, bei der Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (V) als Ausgangsmaterial dient, welches nach einem von W. Reppe⁴⁾ angegebenen Verfahren gewonnen werden kann. Es ist auch aus Diacetylen und Formaldehyd zugänglich⁵⁾ und wurde von uns auf diesem Wege dargestellt. Mit Thionylchlorid wird es in 1.6-Dichlor-hexadiin (VI) übergeführt, woraus durch Einwirkung von ammoniakalischer Silbernitratlösung Triacetylensilber (VII) entsteht. Aus dem Silbersalz gewinnt man mit Schwefelwasserstoff das Triacetylen selbst:



Aus dem synthetischen Triacetylen kann die Acetonverbindung I auf dem gleichen Wege dargestellt werden wie aus dem durch Crackung von Methan erhaltenen. Damit ist die Konstitution des letztgenannten gesichert.

Tafel. Lage der Absorptionsbanden des Triacetylens.

Wellenlänge in $m\mu$	Intensität*)	Wellenlänge in $m\mu$	Intensität*)
298.5	schw.	268.5	schw.-mst.
298.5	st.	267.0	schw.
291.5	mst.	266.0	schw.
284.2	schw.	265.0	schw.
283.0	schw.	261.0	st.
281.0	schw.	259.2	mst.
276.0	st.	248.6	schw.
274.5	mst.	247.2	mst.
273.0	schw.	246.0	mst.
270.5	schw.-mst.		

*) st. = stark; mst. = mittelstark; schw. = schwach.

Beim synthetisch gewonnenen Triacetylen wurde das UV-Absorptionspektrum des mit Stickstoff verdünnten Dampfes in einer Konzentration von

⁴⁾ Neue Entwicklungen auf dem Gebiet des Acetylens und des Kohlenoxyds 1949, S. 38; daselbst weitere Literaturangaben.

⁵⁾ I.G.-Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. a I 72678 vom 8. 7. 1942 (W. Franke u. K. Weißbach).

1.2 Vol.-% und einer Schichtlänge von 400 mm aufgenommen. Es ist in der Tafel wiedergegeben; charakteristisch sind die scharfen Banden bei den fett gedruckten Wellenlängen⁶).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Untersuchungslaboratoriums der Chemischen Werke Hüls, Hrn. Dr. R. Krüger, für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Nachweis von Triacetylen im Lichtbogenacetylen.

Die Anreicherung des Triacetylens aus dem bei -40° anfallenden Kondensat, welches 50% Diacetylen, 20% Monovinyl- und Methylacetylen, 22% Benzol und 7% höhere Acetylene, darunter Phenylacetylen, Äthyldiacetylen und Methyldiacetylen enthält und welches aus Sicherheitsgründen mit Methanol im Verhältnis 1:1 vermischt wurde, erfolgte in der Weise, daß 2 l der Mischung bei 30° mit Stickstoff ausgeblasen wurden. Der mit den Acetylendämpfen beladene Stickstoff passierte einen mit Sole auf -10° gehaltenen 2 m langen Rückflußkugelkühler, welcher als Fraktioniersäule wirkte. Der oben austretende Stickstoff wurde in kurzen Zeitabständen mit Ilosvayscher Lösung auf Acetylen geprüft und die Entgasung abgebrochen, wenn die Reaktion von Rot (Diacetylenkupfer) nach Gelb (Methyldiacetylenkupfer) umgeschlagen war. Das Diacetylen war dann vollständig entfernt. Der Rückstand wurde bei Raumtemperatur mit viel Wasser vermischt. Dabei schied sich ein Gemisch von Benzol und Acetylen-Kohlenwasserstoffen ab. Nach Auswaschen des restlichen Methanols aus diesem mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation bei 0°/50 Torr wurde der Acetylengehalt des hellbraunen Destillats, welches eine Benzollösung der Acetylene mit 5, 6 und 8 Kohlenstoffatomen darstellt und dessen Menge 400 g betrug, durch Titration mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösung bestimmt; Gehalt 5-6 mg-Äquiv. C:CH/g. Die trockene Lösung wurde bei 5-10° in überschüss. Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Äther entropfen gelassen, wobei 2 Schichten entstanden, deren untere sehr zäh wurde und die Hauptmenge des Triacetylenmagnesiumbromids enthielt. Anschließend wurde mit Aceton bzw. bei einem späteren Versuch mit gasförmigem, monomerem Formaldehyd umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten des Ansatzes in der üblichen Weise wurden Benzol und Äther abgedampft; dabei enthielt die abgedampfte Flüssigkeit stets noch Acetylen-Kohlenwasserstoffe. Vollständige Umsetzung wurde nie erreicht. Der Rückstand erstarrte zu einem Krystallbrei, von welchem sich kleine Mengen von I durch Hochvakuum-Sublimation bei 130° oder Umkristallisieren aus viel Wasser mit schlechter Ausbeute reinigen ließen. Die Reinigung größerer Mengen durch Umkristallisieren aus einem organischen Lösungsmittel gelang nicht.

Umsetzung mit Aceton: Ein Ansatz mit der angegebenen Menge lieferte etwa 5 g des reinen 2.9-Dioxy-2.9-dimethyl-dekatrien-(3.5.7) (I); Schmp. nach Hochvakuum-Sublimation 154°.

C₁₂H₁₄O₂ (190.1) Ber. C 75.78 H 7.42

Gef. C 75.78 H 7.56 Mol.-Gew. 153 (nach Rieche in Aceton).

Die Hydrierung von I zu 2.9-Dioxy-2.9-dimethyl-decan (III) erfolgte in methanol. Lösung bei Atmosphärendruck mit Platinoxyd als Katalysator; die Wasserstoffaufnahme wurde mit einer Bürette gemessen. Das hydrierte Produkt (III) wurde nach Abdestillieren des Methanols durch Vak.-Destillation gereinigt. Eingesetzte Menge von I: 1.2 g; daraus wurden erhalten 1.2 g III, entsprechend 93% d. Theorie. Wasserstoffaufnahme 846 ccm (0°/760 Torr), entspr. 5.93 Mol. Wasserstoff je Mol. I. Sdp.₆₀ 130°; fettige krystalline Masse vom Schmp. 68° (aus Benzol).

C₁₂H₂₆O₂ (202.2) Ber. C 71.20 H 12.96

Gef. C 70.82 H 12.77 Mol.-Gew. 222 (nach Rieche in Aceton).

⁶) Das Spektrum wurde von Hrn. Dr. H. Ommert, Spektrolaboratorium der Chemischen Werke Hüls, aufgenommen; vergl. H. Ommert, Quantitative Absorptionsspektralanalyse v. Gasen, Tagung d. Zentralausschusses f. Spektrochemie u. angew. Spektroskopie, Wiesbaden 1949; Referat s. Angew. Chem. [A] (im Druck).

Umsetzung mit Formaldehyd: Das mit Formaldehyd in analoger Weise gewonnene Octatriin-(2.4.6)-diol-(1.8) wurde nicht isoliert, sondern die äther. Lösung gleich bei 100 at mit Raney-Nickel hydriert. Die Temperatur betrug zunächst 27°, wurde aber gegen Ende der Reaktion durch Erwärmen des Autoklaven auf 150° gebracht. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der größte Teil des Lösungsmittels über eine Widmer-spirale abgedampft. Der Rückstand wurde durch Vak.-Destillation in 2 Fraktionen zerlegt. Die zweite, bei 100–130°/0.1 Torr siedende erstarrte nach dem Erkalten teilweise. Die Krystalle wurden von der anhaftenden Flüssigkeit durch Absaugen befreit und mit Petroläther gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. wurden aus 200 g benzolischer Ausgangslösung 0.7 g des reinen Octandiols-(1.8) (IV) gewonnen. Schmp. 59° (Lit.: 58.5 bis 63°); Sdp._{0.1} 110° (aus Literaturwerten extrapol. Sdp._{0.1} 101°).

$C_8H_{16}O_2$ (146.2) Ber. C 65.65 H 12.45

Gef. C 65.60 H 12.33 Mol.-Gew. 121 (nach Rieche in Aceton).

Synthese von Triacetylen.

Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (V): Als Ausgangsmaterial diente das gut krystallisierte Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (V), welches auf verschiedenen Wegen zugänglich ist⁴. Es wurde aus Diaetylen und Formaldehyd durch Umsetzung mit Kaliumhydroxyd in Äther bei 0° dargestellt⁵; Schmp. 112° (Lit. 112°).

$C_6H_8O_2$ (110.0) Ber. C 64.97 H 5.50

Gef. C 65.45 H 5.71 Mol.-Gew. 112 (nach Rieche in Benzol).

1.6-Dichlor-hexadiin-(2.4) (VI): 21 g von V wurden mit 36 g Thionylchlorid versetzt und über Nacht stehengelassen. Es trat Schwefeldioxyd-Entwicklung, aber keine Erwärmung auf. Am anderen Morgen wurde zur Vertreibung des Schwefeldioxyds und zur Beendigung der Reaktion auf 50° erwärmt. Die flüssige Mischung wurde i. Vak. destilliert. Wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 65°. Ausb. 57%; n_D^{20} 1.57398; d_{20} 1.219.

$C_6H_4Cl_2$ (149.9) Ber. C 49.00 H 2.74 Cl 49.50 Gef. C 48.08 H 3.00 Cl 49.50.

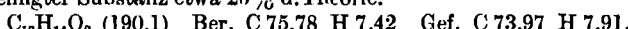
Triacetylynsilber (VII): 10 g 1.6-Dichlor-hexadiin-(2.4) wurden in einer Lösung von 24 g Silbernitrat in 140 cem konz. Ammoniak-Lösung, die in der Kälte mit 50 cem 50-proz. Natronlauge vorsichtig versetzt wurden, unter kräftigem Umschütteln langsam eintropfen gelassen. Dabei bildete sich sofort ein grauer, beim Stehen dunkler werdender Niederschlag von Triacetylynsilber (VII). Er wurde durch Dekantation mit ammoniakhaltigem Wasser gereinigt. Der trockene Niederschlag von Triacetylynsilber explodiert beim Berühren mit einem Glasstäbe. Zur Analyse wurde daher eine feuchte Probe in einer Gasentwicklungsapparatur mit Chromschwefelsäure oxydiert und die dabei gebildete Kohlensäure aufgefangen und bestimmt. Die Chromschwefelsäure wurde mit Wasser verdünnt, von einer geringen Menge Silberchlorid abfiltriert und im Filtrat das Silber gravimetrisch bestimmt. Das Verhältnis Ag : C wurde zu 1 : 2.91 (ber. 1 : 3) gefunden.

Triacetylen (II): Die Hauptmenge des feuchten Niederschlages von Triacetylynsilber (VII) wurde mit möglichst wenig Wasser in einen Rundkolben, dessen Hals einen Stopfen mit Gaseinleitungs- und Gasentbindungsrohr trug, gespült, mit verd. Schwefelsäure kräftig angesäuert und in der Kälte ein starker Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das aus dem Entbindungsrohr austretende Gas wurde über Chlorcalcium in eine bei -70° gehaltene Kältefalle geleitet. Dabei wurde der Schwefelwasserstoff und das mitgerissene Triacetylen verflüssigt. Die auf Zimmertemperatur befindlichen Glasrohre sowie das Chlorcalcium beschlugen sich sofort mit braunem Polymerisat. Aus der Kältefalle wurde dann der Schwefelwasserstoff abgedampft, indem man die Badtemperatur langsam über seinen Siedepunkt (-60.4°) ansteigen ließ. Sobald aller Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde der Rückstand unter Wegnahme des Bades bei 0.1 Torr in eine kleine, auf -80° gekühlte Vorlage verdampft. Nach nochmaligem Umkondensieren weiße Krystalle vom Schmp. -20°; Dampfdruck bei -20°: 11 Torr, bei -10°: 19.4 Torr. Die Substanz polymerisierte sich bei -20° im Verlaufe einiger Stunden, bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zu einer braunen Masse, die beim Berühren mit einem Glasstab unter Rußbildung explodierte. Der Dampf ist in Mischung mit Stickstoff im Verhältnis 1 : 200 einige Tage haltbar.

Bei einem zweiten Ansatz wurde die Kältefalle vorher mit 50 ccm Äther beschickt, so daß nach dem Abdampfen des Schwefelwasserstoffs eine äther. Lösung von Triacetylen zurückblieb. Diese wurde zur Bestimmung der Ausbeute durch Umsatz einer gewogenen Menge mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösung, Abfiltrieren des Triacetylensilbers und Titration des nicht verbrauchten Silbers im Filtrat analysiert. In 50 ccm lagen 0.0143 Mol = 1.05 g C₆H₂ aus 10 g Dichlorhexadiin vor, entspr. 10% d.Theorie.

Einige ccm der äther. Lösung wurden in ein evakuiertes Gassammelgefäß verdampft, dann mit Stickstoff auf Atmosphärendruck gebracht und das UV-Absorptionsspektrum aufgenommen.

27 ccm der äther. Lösung, entspr. 0.0078 Mol Triacetylen, wurden nach Grignard, wie oben beschrieben, mit 0.052 Mol Äthylmagnesiumbromid und 1.9 g Aceton umgesetzt; Ausb. an 2.9-Dioxy-2,9-dimethyl-dekatrien-(3,5,7) (I) 0.85 g Rohprodukt, entspr. 60% d.Th. vom Schmp. 141°. Umkristallisieren aus Wasser oder anderen Lösungsmitteln gelang nicht. Nach mehrmaligem Sublimieren i. Hochvak. stieg der Schmelzpunkt auf 150°; Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Präparat I (Schmp. 154°) 151°. Ausb. an gereinigter Substanz etwa 20% d.Theorie.



Aus der Analyse des Aceton-Adduktes sowie des Triacetylensilbers (VII) erkennt man, daß das synthet. Produkt mit wechselnden Mengen Diacetylen verunreinigt war. Auch im Spektrum waren Diacetylenbanden zu erkennen. Das synthet. Triacetylen gibt mit Ilosvayschem Reagens einen ziegelroten, mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösung einen charakteristisch orangefarbenen Niederschlag.

39. Hans-G. Boit: Iso- und Desoxy-Verbindungen des *N*-Methyl-pseudostrychnins und des *N*-Methyl-dihydro-pseudostrychnins (II. Mitteil. über Strychnos-Alkaloide*)).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1949.)

N-Methyl-isopseudostrychnin und die entsprechende Desoxy-Base werden aus *N*-Methyl-pseudostrychnin dargestellt. Beide Verbindungen verhalten sich bei der katalytischen Hydrierung ähnlich wie Isovomicin bzw. Desoxyvomicin, indem sie unter Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff und Verlust eines Sauerstoffatoms Basen der *chano*-Isostrychnin-Reihe liefern, die in naher Beziehung zu früher auf anderen Wegen gewonnenen Umwandlungsprodukten des Strychnins stehen. Aus *N*-Methyl-dihydro-pseudostrychnin werden *N*-Methyl-dihydro-isopseudostrychnin und eine Reihe seiner Derivate erhalten.

Durch die endgültige Festlegung der Konstitution des Vomicins als *Bz*-Oxy-*N*-methyl-*sek.*-pseudostrychnin (I¹) gelangt man bei einer Reihe von Umwandlungen dieses Alkaloids, die sich in der Umgebung des *N*₂-Atoms abspielen, zu neuen Formulierungen, die eine weitgehende Analogie zum Verhalten des *N*-Methyl-pseudostrychnins (II) und des *N*-Methyl-pseudobrucins zutage treten lassen. Es ist insbesondere auf den Abbau des *N*-Methyl-vomicinium-methylsulfats durch Natriumamalgam zum sog. Methylvomicin^{2,3,4})

*). I. Mitteil.: B. 82, 303 [1949].

¹) A. S. Bailey u. R. Robinson, Nature (London) 161, 433 [1948].

²) H. Wieland u. O. Müller, A. 545, 59 [1940].

³) H. Wieland u. W. Weißkopf, A. 555, 1 [1943].

⁴) R. Huisgen, H. Wieland u. H. Eder, A. 561, 193 [1949].