

## THEO HERBERTZ

Studie zur Chemie der Acetylene, II<sup>1)</sup>

# Von aliphatischen Acetylenkohlenwasserstoffen ausgehende Synthesen

Aus dem Laboratorium der Gasabteilung der Chemischen Werke Hüls

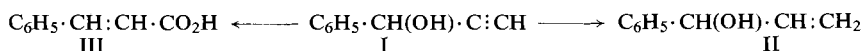
(Eingegangen am 2. Juli 1958)

Verschiedene Acetylenkohlenwasserstoffe werden an Carbonylverbindungen zu ungesättigten Carbinolen angelagert. Sie sind zum großen Teil partiell hydrierbar. — Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an ein technisches Gemisch von Vinylacetylen und Diacetylen unter geeigneten Bedingungen wird das Vinylacetylen in Chloropren übergeführt, während das Diacetylen unverändert bleibt.

Die Umsetzung von Acetylen mit Benzaldehyd wurde bereits früher von K. HESS und H. MUNDERLOH<sup>2)</sup> untersucht, die beim Versuch, Acetylennatrium in Äther bei  $-5^{\circ}$  mit Benzaldehyd umzusetzen, als einziges Reaktionsprodukt Benzylbenzoat erhielten.

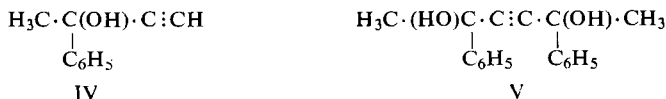
Diese Umsetzung wurde erneut aufgegriffen, um aus Acetylen und Benzaldehyd  $\alpha$ -Phenyl-propargylalkohol (I) darzustellen. Die Nacharbeitung des oben zitierten Verfahrens blieb erwartungsgemäß erfolglos, dagegen wurde beim Durchleiten von Acetylen durch eine Suspension von gepulvertem Kaliumhydroxyd in trockenem Äther bei gleichzeitiger Zugabe von Benzaldehyd statt I in 22-proz. Ausbeute  $\alpha$ -Phenyl-allylalkohol (II) erhalten.

Wurde Acetylennatrium in flüssigem Ammoniak mit Benzaldehyd umgesetzt, so entstand neben 25% d. Th. II überraschenderweise die etwa gleiche Menge Zimtsäure (III).



II ist bereits beschrieben<sup>3)</sup>.

Die Umsetzung von Acetylen mit Acetophenon wurde bereits von H. RUPE und L. GIESLER<sup>4)</sup> beschrieben, die bei der Umsetzung des Natriumsalzes des enolisierten Ketons mit Acetylen 10% d. Th. 3-Phenyl-butin-(1)-ol-(3) (IV) erhielten:



<sup>1)</sup> I. Mitteil.: T. HERBERTZ, Chem. Ber. **85**, 475 [1952].

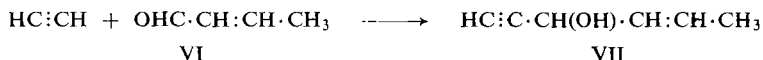
<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 384 [1918].

<sup>3)</sup> AU. KLAGES und K. KLENK, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2553 [1906].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **11**, 656 [1928].

Leitete man in eine Suspension von Natriumamid in trockenem Äther Acetylen ein und ließ dann unterhalb von  $+10^\circ$  langsam Acetophenon zutropfen, so wurden 11% davon zu dem bereits beschriebenen Carbinol IV, weitere 35% aber zu 2.5-Diphenylhexin-(3)-diol-(2.5) (V) umgesetzt. Der Rest blieb unverändert. Bei Ersatz des Natriumamids durch gepulvertes Kaliumhydroxyd ging der Umsatz auf rund die Hälfte zurück.

Die von R. LESPIAU und R. LOMBARD<sup>5)</sup> mit 25-proz. Ausbeute beschriebene Umsetzung von Acetylenmagnesiumbromid mit Crotonaldehyd (VI) zum Hexen-(4)-in-(1)-ol-(3) (VII) variierte ich in der Weise, daß Acetylnatrium in Gegenwart von überschüssigem Acetylen in flüssigem Ammoniak mit VI umgesetzt wurde. Die Ausbeute überstieg dabei jedoch nicht 25%.



Die bisher einfachste Darstellung des Dimethylacetylen aus Methyljodid und Methylacetylen stammt von G. B. HEISIG und H. M. DAVIS<sup>6)</sup>. Ich konnte es aus Acetylnatrium, Natriumamid und Dimethylsulfat in flüssigem Ammoniak mit 50-proz. Ausbeute darstellen und durch Wasseranlagerung glatt in Methyläthylketon überführen.

Methylacetylen (VIII) wurde in die Versuche einerseits so eingesetzt, wie es aus rohem Lichtbogenacetylen isoliert worden war, andererseits zum Vergleich aus Acetylnatrium mit Dimethylsulfat in flüssigem Ammoniak in Anlehnung an P. LEBEAU und M. PICON<sup>7)</sup> dargestellt.

Nach diesen Autoren<sup>8)</sup> soll Methylacetylnatrium beim Einleiten von VIII in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak entstehen. Ich konnte die Verbindung auf diese Weise *nicht* erhalten, wohl dagegen nach M. YVON<sup>9)</sup> durch Einleiten von VIII in eine Suspension von Natriumamid in trockenem Äther. Es entspricht dies auch meiner Beobachtung, daß Diacetylen durch eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak sowohl mono- wie di-metalliert, Acetylen jedoch nur mono-metalliert werden kann, während mittels Natriumamids Di-natrium-acetylid entsteht. VIII reagiert mit Methyläthylketon. In Gegenwart von gepulvertem Kaliumhydroxyd in trockenem Äther wurde in 80-proz. Ausbeute das bisher unbekannte 3-Methyl-hexin-



(4)-ol-(3) (IX) erhalten, das mittels Raney-Nickels zu dem von M. GRAY<sup>10)</sup> als fruchtartig riechende Flüssigkeit beschriebenen 3-Methyl-hexen-(4)-ol-(3) hydriert wurde.

<sup>5)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**, 2179 [1934].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **57**, 339 [1935].

<sup>7)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156**, 1077 [1913].

<sup>8)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 138 [1913].

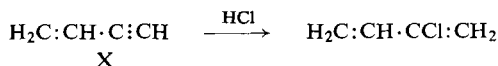
<sup>9)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 748 [1925].

<sup>10)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 379 [1908].

Parallel zu Anlagerungsversuchen an andere Acetylene wurde auch an VIII nach verschiedenen Methoden Chlorwasserstoff angelagert. In der zur Darstellung von Chloropren nach W. H. CAROTHERS<sup>11)</sup> benutzten Kupfer(I)-chloridlösung entsteht bei 40° 2-Chlor-propen-(1).

Beim Durchleiten durch die zur Anlagerung von Chlorwasserstoff an Vinylacetylen (X) weiter unten beschriebene Kontaktapparatur entstand bei einer Temperatur des Quecksilbers und des Kontaktes von je 130° aus einem Gemisch VIII:Chlorwasserstoff = 1:1 bei einer Durchleitgeschwindigkeit von 10 l/Stde. bei einem einmaligen Durchsatz das 2-Chlor-propen-(1) in 65-proz. Ausbeute; dagegen entstand beim Behandeln von VIII mit Chlorwasserstoff bei -35° ohne Katalysator 2.2-Dichlorpropan, wie ja auch bereits von G. REBOUL<sup>12)</sup> die Darstellung von 2.2-Dichlorpropan aus VIII mit rauchender Salzsäure in der Kälte beschrieben wurde.

Ich hoffte nun, beim Anlagern von Chlorwasserstoff an das bei der Acetylenherstellung nach dem Lichtbogenverfahren als Nebenprodukt anfallende Gemisch von Diacetylen und X leicht trennbare und gleichzeitig gut verwendbare Reaktionsprodukte zu erhalten. Während nun X in der Kupfer(I)-chloridlösung nach CAROTHERS<sup>11, 13)</sup> spielend in Chloropren übergeführt wird, konnte das Diacetylen bei Temperaturen zwischen 40 und 80° nur zu einem geringen Teil (unter 10%) in Dichlorbutadien umgewandelt werden, während ein Teil unumgesetzt blieb, der größte Teil jedoch ein zunächst rotes, dann braun werdendes Polymerisat bildete.



Versuche, das gebildete Dichlorbutadien durch Lösungsmittel laufend aus der Kontaktlösung auszuziehen, führten nicht zur Verringerung der Polymerisatmenge. Hieraus und aus der Chlorfreiheit des entstandenen Polymerisats kann geschlossen werden, daß das Diacetylen als solches in der Kontaktlösung polymerisiert wird und daß diese Polymerisation schneller verläuft als die Anlagerung von Chlorwasserstoff.

Da sich zur Anlagerung an Diacetylen die vorstehende Methode nicht eignet, wurde in der Folge die Anlagerung in der Gasphase über A-Kohle bei erhöhter Temperatur (90°) versucht, wobei das Reaktionsgemisch vor dem Eintritt in das Kontaktrohr mit einer geringen Menge Quecksilberdampf beladen wurde. Reines X wird nach dieser Methode glatt in Chloropren übergeführt, während mit reinem Diacetylen und Chlorwasserstoff im Verhältnis 1:1 bei 80° eine stark exotherme Polymerisation eintrat. Beim Mischungsverhältnis 1:10 erfolgte selbst bei der Kontakttemperatur 120° und stärkerer Beladung mit Quecksilberdampf keine Reaktion mehr, während beim Verhältnis 1:8 bei 120° etwa 10% des Diacetylens zu einem Gemisch verschiedener Chlorierungsprodukte umgesetzt wurden und der Rest unverändert blieb.

Da die vorangehenden Versuche gezeigt hatten, daß X erheblich leichter mit Chlorwasserstoff reagiert als Diacetylen, schien es möglich, technische Gemische von beiden auf dieser Grundlage zu trennen. Während sich Umsetzungen mittels Kupfer(I)-

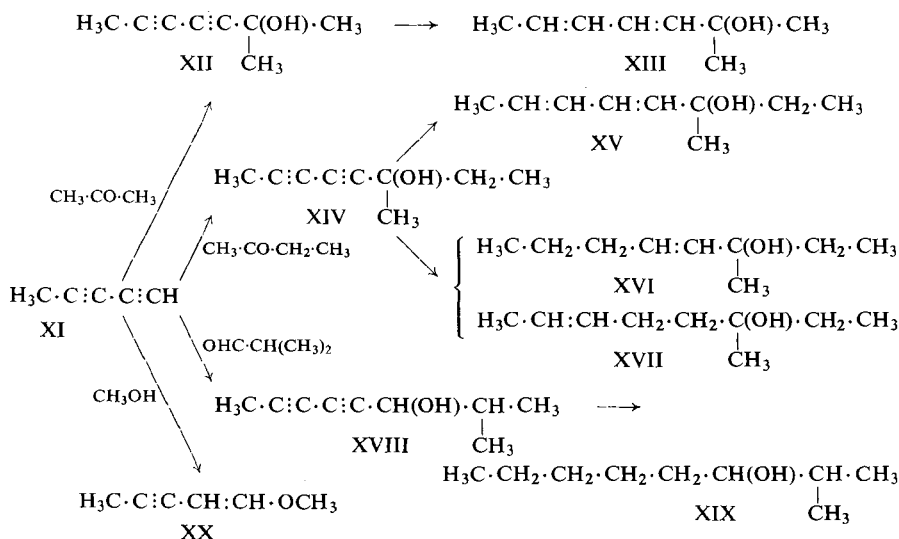
<sup>11)</sup> W. H. CAROTHERS und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 53, 4203 [1931].

<sup>12)</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 76, 1270 [1873].

<sup>13)</sup> Vgl. Dtsch. Reichs-Pat. 636309, Erfinder: W. H. CAROTHERS, E. I. du Pont de Nemours & Co. (15. Okt. 1936); C. A. 31, 3941<sup>5</sup> [1937].

chlorids als unbrauchbar erwiesen, weil stets Polymerisation des Diacetylen eintrat, konnte in der Gasphase der gewünschte Effekt erzielt werden. Es erwies sich, daß bei einem Gemisch von Diacetylen und X die Verdünnung mit Chlorwasserstoff nicht annähernd so weit getrieben zu werden brauchte wie bei reinem Diacetylen, um eine Polymerisation zu vermeiden. Vielmehr genügt bei einem technischen Gemisch von Diacetylen und X eine Verdünnung mit Chlorwasserstoff im Verhältnis 1 : 1 für den ersten Durchgang, um jede Polymerisation zu vermeiden. Auf Grund der günstigen Versuchsergebnisse wurde eine größere Apparatur mit zwei hintereinander geschalteten Kontaktrohren gebaut, bei der das Chloropren zwischen den beiden Kontaktrohren aus der Reaktion herausgenommen wurde. Mit dieser Apparatur konnte aus einem Gemisch von etwa 65% Diacetylen und 35% X bei einem einmaligen Durchsatz bei 90° sofort 98-proz. Diacetylen erhalten werden.

Pentadiin-(1.3) (XI) wurde für die Versuche sowohl aus Diacetylen und Dimethylsulfat nach der früher beschriebenen Methode<sup>14)</sup> dargestellt als auch aus einem technischen Tiefkühlkondensat des Lichtbogenacetylen isoliert.



Aus XI und Aceton wurde 2-Methyl-heptadiin-(3.5)-ol-(2) (XII) erhalten, ein zuvor nicht beschriebener tert. Alkohol; mit Methyläthylketon entstand 3-Methyl-octadiin-(4.6)-ol-(3) (XIV), ein angenehm riechendes, ebenfalls noch nicht beschriebenes Carbinol.

Die Umsetzung von XI mit Isobutyraldehyd führte zu 2-Methyl-octadiin-(4.6)-ol-(3) (XVIII), diejenige mit Methanol zum gleichen 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3) (XX) wie die früher<sup>15)</sup> beschriebene Umsetzung von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)-natrium mit Dimethylsulfat.

Die aus XI dargestellten tertiären Alkohole mit konjugierten Dreifachbindungen wurden hydriert, wobei aus XII das 2-Methyl-heptadien-(3.5)-ol-(2) (XIII) erhalten

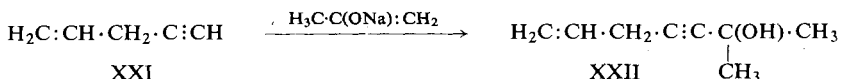
<sup>14)</sup> l. c. <sup>1)</sup>, S. 479.

<sup>15)</sup> l. c. <sup>1)</sup>, S. 481.

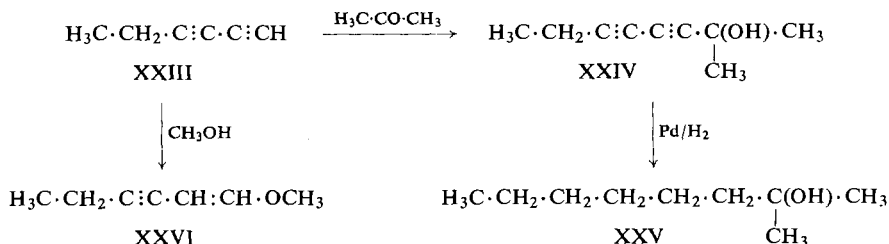
wurde, ein nicht beschriebenes Dienol von angenehm terpenartigem Geruch. XIV lieferte beim Hydrieren je nach den Reaktionsbedingungen 2 verschiedene Alkohole, das nicht beschriebene 3-Methyl-octadien-(4.6)-ol-(3) (XV) und entweder 3-Methyl-octen-(4)-ol-(3) (XVI) oder 3-Methyl-octen-(6)-ol-(3) (XVII).

Beide Alkohole finden sich nicht beschrieben, und der Nachweis, welcher von beiden entstanden war, oder ob ein Gemisch vorlag, konnte aus Zeitmangel noch nicht erbracht werden.

Die Hydrierung von XVIII schließlich führte zu 2-Methyl-octanol-(3), dem bereits beschriebenen Isopropylamylcarbinol<sup>16)</sup> (XIX). Um aus dem Tiefkühlkondensat des Lichtbogenacetylene isoliertes Penten-(1)-in-(4) (XXI) zu identifizieren, wurde einerseits das aus dem Kondensat isolierte vermutliche XXI, andererseits solches XXI, das nach der Methode von GRIGNARD und Mitarbb.<sup>17)</sup> hergestellt worden war, mit Acetonnatrium in ätherischer Lösung umgesetzt, wobei beide Male das gleiche 2-Methyl-hepten-(6)-in-(3)-ol-(2) (XXII) erhalten wurde.



Zu den Umsetzungen mit Hexadiin-(1.3) (XXIII) wurde wiederum sowohl aus dem Tiefkühlkondensat isoliertes XXIII benutzt, als zum Vergleich solches, das nach der früher beschriebenen Methode<sup>14)</sup> dargestellt worden war.



Mit Aceton wurde 2-Methyl-octadiin-(3.5)-ol-(2) (XXIV) erhalten, ein wohlriechender bisher nicht beschriebener Alkohol.

Die Anlagerung von Methanol an XXIII führte zum gleichen 1-Methoxy-hexen-(1)-in-(3) (XXVI) wie die früher<sup>15)</sup> bereits beschriebene Äthylierung des Methoxy-buten-(1)-ins-(3).

XXIV konnte mit Raney-Nickel nur teilweise hydriert werden, wobei das erhaltene Gemisch einen angenehmen, kräftigen Blütengeruch aufwies. Bei der Hydrierung mittels kolloidalen Palladiums wurde das bereits beschriebene<sup>18)</sup> 2-Methyl-octanol-(2) (XXV) erhalten, eine Substanz mit kräftigem Blütengeruch.

<sup>16)</sup> R. H. PICKARD und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **101**, 629 [1912].

<sup>17)</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **187**, 519 [1928].

<sup>18)</sup> H. MASSON, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **132**, 483 [1901]; A. KIRRMANN, ebenda **184**, 1463 [1927]; Ann. Chimie [10] **11**, 239, 277 [1929].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Durchführung der Versuche dienten durchweg die in l. c.<sup>1)</sup> beschriebenen Fünfhalsrührkolben.

*Umsetzung von Acetylen mit Benzaldehyd*

a) Im Fünfhalsrührkolben leitete man in die Suspension von 100 g trockenem Kaliumhydroxyd in 250 ccm absol. Äther 30 l Acetylen ein und fügte unter Rühren und weiterem Durchleiten von Acetylen innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise 1 Mol Benzaldehyd zu. Die Temperatur wurde unterhalb von  $+10^{\circ}$  gehalten. Nach 12stdg. Nachrühren wurde in Eiswasser und verd. Schwefelsäure eingegossen, ausgeäthert, der Auszug mehrfach mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und sein Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 31 g  $\alpha$ -Phenyl-allylalkohol (II) (22% d. Th., bezogen auf Benzaldehyd).

b) In einer Wasserstoffatmosphäre wurden in den Kolben 45 g kleine Natriumstreifen gegeben, darauf bei  $-75^{\circ}$  Ammoniak kondensiert und in den zu etwa  $\frac{1}{3}$  gefüllten Kolben so lange Acetylen geleitet, bis die tiefblaue Lösung entfärbt war; dann fügte man unter Rühren und weiterem Acetylendurchleiten innerhalb von 3 Stdn. 2 Mol Benzaldehyd tropfenweise zu. Nach 5stdg. Nachrühren wurde unter langsamem Abdampfen des Ammoniaks auf Raumtemperatur erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation wurden 60 g  $\alpha$ -Phenyl-allylalkohol (II) (25% d. Th., bez. auf Benzaldehyd) und 50 g Zimtsäure (III) statt des erwarteten  $\alpha$ -Phenyl-propargylalkohols erhalten.  $\alpha$ -Phenyl-allylalkohol (II) Sdp.<sub>14</sub>  $91^{\circ}$ ,  $d_{20}^{20}$  1.0501,  $n_D^{20}$  1.53987.

$C_9H_{10}O$  (135.2) Ber. H 7.44 Gef. H 7.52 Mol.-Gew. (RAST) 142

Zimtsäure (III): Schmp.  $133^{\circ}$ .

$C_9H_8O_2$  (148.1) Ber. C 72.95 H 5.44 Gef. C 69.67 H 5.63 Mol.-Gew. 148

Der Misch-Schmp. mit Zimtsäure anderer Herkunft war ohne Depression.

*Umsetzung von Acetylen mit Acetophenon:* Unter gleichen Bedingungen wie oben unter a) wurden 39 g feingepulvertes Natriumamid in 250 ccm absol. Äther suspendiert, Acetylen eingeleitet und innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise 120 ccm Acetophenon zugefügt.

Nach 10stdg. Rühren unterhalb von  $+10^{\circ}$  wurde aufgearbeitet wie oben. Bei der Vakuumdestillation wurden 71 ccm (59%) unumgesetztes Acetophenon zurückerhalten, daneben 15 g (etwa 10% d. Th., bez. auf Acetophenon) 3-Phenyl-butin-(1)-ol-(3) (IV) vom Sdp.<sub>10</sub>  $93^{\circ}$ , das zu Kristallen vom Schmp.  $-52^{\circ}$  erstarrte, und 40 g (30% d. Th., bez. auf Acetophenon) 2.5-Diphenyl-hexin-(3)-diol-(2.5) (V).

*Umsetzung von Acetylen mit Crotonaldehyd:* Die Umsetzung erfolgt analog zur Umsetzung mit Benzaldehyd in flüssigem Ammoniak. Angewandt wurden 45 g Natrium und 160 ccm Crotonaldehyd bei überschüss. Acetylen. Ausb. 42 g Hexen-(4)-in-(1)-ol-(3) (VII), Sdp.<sub>18</sub>  $60^{\circ}$ ,  $d_4^{23}$  0.9148,  $n_D^{23}$  1.4650.

$C_6H_8O$  (96.1) Ber. C 75.0 H 8.4 Gef. C 74.15 H 8.69

*Dimethylacetylen:* Zunächst wurde, wie oben beschrieben, 1 Mol Natriumacetylid dargestellt, dann 1 Mol gepulvertes Natriumamid zugesetzt und anschließend bei  $-50^{\circ}$  tropfenweise 2 Mol Dimethylsulfat zugefügt. Nach 5stdg. Rühren wurde zunächst das Ammoniak aus dem Reaktionskolben abdestilliert und danach durch Unterstellen eines Wasserbades das Dimethylacetylen, welches in einem leichten Stickstoffstrom durch Waschflaschen mit verd. Schwefelsäure und anschließend durch einen Trockenturm mit Calciumchlorid geleitet und endlich in einer Tiefkühlfalle kondensiert wurde. Ausb.  $\frac{1}{2}$  Mol (50% d. Th.).

*Äthylacetylen*: Unter gleichen Arbeitsbedingungen, jedoch ohne Zusatz von Natriumamid, wurde durch Zutropfen von 1 Mol Diäthylsulfat in glatter Reaktion in der Tiefkühlfalle Äthylacetylen erhalten.

*Wasseranlagerung an Dimethylacetylen*: 50 g Dimethylacetylen wurden 24 Stdn. mit 500 ccm 20-proz. Schwefelsäure, der 0.5% Quecksilber(II)-sulfat zugesetzt waren, bei 25° gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Bei der Destillation des Abdampfrückstandes wurden 48 g *Methyläthylketon* vom Sdp. 80° erhalten, das ein *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmp. 120° gab.

*Anlagerung von Methyläthylketon an Methylacetylen (VIII)*: 50 g gepulvertes Kaliumhydroxyd wurden in 200 ccm trockenem Äther vorgelegt. Unter Eiskühlung und dauerndem Rühren ließ man langsam ein Gemisch von in 70 ccm Benzol/Toluol gelöstem VIII und 20 ccm Methyläthylketon zutropfen. Nach 8stdg. Rühren wurde wie üblich aufgearbeitet und der Ätherauszug über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation wurden in der Hauptsache 3 Fraktionen erhalten:

36 g vom Sdp.<sub>400</sub> 35–36° (gab mit Ilosvayschem Reagenz keinen Niederschlag), 17 g vom Sdp.<sub>200</sub> 36–39° (mit Ilosvayschem Reagenz Spuren gelb) und 11 g vom Sdp.<sub>7</sub> 49–50° (kein Niederschlag mit Ilosvayschem Reagenz): 80% d. Th. *3-Methyl-hexin-(4)-ol-(3)* (IX),  $n_D^{20}$  1.4740,  $d_4^{20}$  0.8988.

$C_7H_{12}O$  (112.1) Ber. C 74.97 H 10.78 Gef. C 75.01 H 10.60

Die Substanz wurde in 35 g Methanol gelöst und mit einer Messerspitze Raney-Nickel in einem kleinen Rührautoklaven bei 50° hydriert zu *3-Methyl-hexen-(4)-ol-(3)*.

Sdp.<sub>200</sub> 40° (Lit.<sup>10</sup>): Sdp.<sub>60</sub> 72–73°,  $d_{20}^{20}$  0.8590 (Lit.<sup>10</sup>):  $d^{12.5}$  0.8360;  $n_D^{20}$  1.44043 (Lit.<sup>10</sup>):  $n_D^{12.5}$  1.4268).

$C_7H_{14}O$  (114.1) Ber. C 73.65 H 12.35 Gef. C 74.40 H 12.39

*Anlagerung von Chlorwasserstoff an Methylacetylen (VIII), Vinylacetylen (X) und Diacetylen*

Von über 50 Anlagerungen nach verschiedenen Methoden können hier nur die wichtigsten beschrieben werden. Die Umsetzungen erfolgten in der Hauptsache in 2 Apparaturen und nach 2 Reaktionsarten:

- a) mittels Kupfer(I)-chloridkatalysators in Mischphase und
- b) über festen Kontakten in der Gasphase.

a) Benutzt wurden eine Kupfer(I)-chloridlösung der in l. c.<sup>13</sup>) beschriebenen Art. Durch eine Glasfilternutsche wurde das Gas in die Lösung in einem Glasrohr von 80 mm Durchmesser und 1 m Höhe unten eingedrückt, und zwar 10–20 l/Stde. Die Temperierung erfolgte durch einen Heißwasserglasmantel. Aus dem Abgas wurden leichtsiedende Reaktionsprodukte nach dem Durchleiten durch einen Calciumchloridtrochsenturm in mit Kühlsole betriebenen Kühler kondensiert. Höhersiedende Reaktionsprodukte wurden mit Lösungsmittel aus der Kontaktlösung ausgewaschen. Aus *Methylacetylen* (VIII) entstand bei 40° Reaktionstemperatur glatt *2-Chlor-propen-(1)* vom Sdp. 22°. Unter gleichen Bedingungen entstand aus *Vinylacetylen* (X) glatt *Chloropren*. Bei Umsetzungen mit *Diacetylen* ließen sich bei Kontakttemperaturen zwischen 40 und 80° aus dem Reaktionsgemisch mit Äther bzw. Methylenechlorid Substanzen extrahieren, deren Sdpp.<sub>90</sub> zwischen 70 und 80° und deren Analysen zwischen folgenden Grenzwerten lagen: C 32.4–36.4 H 4.5–4.96 Cl 58.8–63.1. Es handelt sich vermutlich um sehr unreines Dichlorbutadien (10%). Neben wenig unumgesetztem *Diacetylen* entstand als Hauptmenge zunächst rotes, später braunes Polymerisat.

b) Mittels durchgeleiteten Chlorwasserstoffs wurde das umzusetzende Acetylen in einem Tieftemperaturverdampfer vergast, wobei die Temperatur des Verdampfers so reguliert

wurde, daß das Gemisch jeweils dem gewünschten Verhältnis entsprach. Über eine große Oberfläche temperierten Quecksilbers wurde das Gasgemisch mit Quecksilber beladen und durch beheizte, mit A-Kohle gefüllte Kontaktrohre von 30 mm Durchmesser und 1 m Höhe geschickt. Das austretende Gas wurde zur Abscheidung gebildeter Anlagerungsprodukte gekühlt, das Restgas danach zur Entfernung von Chlorwasserstoff mit Wasser gewaschen, durch Natronlauge geleitet, in Calciumchloridtürmen getrocknet und endlich in Tiefkühlfallen kondensiert.

Aus *Methylacetylen* (VIII) entstehen im Gemisch mit Chlorwasserstoff (1:1) bei einer Quecksilbertemperatur und Kontakttemperatur von 130° und einer Durchleitgeschwindigkeit von 10 l/Stde. bei einmaligem Durchgang durch das Rohr 65 % d. Th. *2-Chlor-propen*-(1) vom Sdp. 22°. Beim Durchleiten des Chlorwasserstoffs durch VIII im Tieftemperaturverdampfer bei -35° erfolgt ohne Katalysator eine Anlagerung zu *2,2-Dichlor-propan*.

$C_3H_6Cl_2$  (113.0) Ber. C 31.9 H 5.35 Cl 63.75 Gef. C 33.08 H 5.38 Cl 64.10

Aus *Vinylacetylen* (X) entsteht unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Quecksilber- und Kontakttemperatur von je 90° bei einmaligem Durchsatz 50 % d. Th. *Chloropren*.

Beim *Diacetylen* trat unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch einer Quecksilber- und Kontakttemperatur von 80°, eine stark exotherme Polymerisation ein, wobei die Temperatur im Rohr spontan auf 160° anstieg. Bei einer Mischung *Diacetylen* mit Chlorwasserstoff 1:10 trat weder bei 100° noch bei 140° eine Reaktion ein. Bei einer Mischung 1:8 wurde bei 140° Quecksilbertemperatur und 120° Kontakttemperatur 10 % eines Chlorierungsproduktes mit 4.97 % H, 41.62 % C und 47.5 % Cl erhalten. Im Verdampfer bildete sich als Rückstand eine tiefblaue Flüssigkeit, die sich beim Eingießen in Wasser in ein rotbraunes Öl vom Sdp.<sub>84</sub> 31° umwandelte, das Mol.-Gew. (RAst) 96—97.5 besaß und aus 29.05—29.21 % C, 4.82—4.61 % H und 66.05—66.4 % Cl bestand.

Bei Gemischen von *Diacetylen* und *Vinylacetylen* genügt ein Zusatz von Chlorwasserstoff im Verhältnis 1:1 zum Gesamtacetylen für den ersten und 2:1 für den zweiten Durchsatz, um jede Polymerisation im Kontaktrohr zu verhindern. Beispiel: Technisches Gemisch aus 25 g *Diacetylen* und 11 g *Vinylacetylen*, bei 95° innerhalb 1 Stde. durchgesetzt; erhalten 25 g *Diacetylen*, 2 g *Vinylacetylen* und 15 g *Chloropren*.

*Umsetzung von Pentadiin-(1,3) (XI) mit Aceton*: Einer Lösung von 1 Mol XI in 1 l Benzol fügte man im Fünfhalsrührkolben bei 0° 1 Mol Natriumamid zu und ließ 150 ccm Aceton zutropfen. Nach 8stdg. Nachrühren bei 0° wurde mit 5-proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und die Benzollösung über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Vakuumdest. wurden 68 g (55 % d. Th.) *2-Methyl-heptadiin-(3,5)-ol-(2)* (XII) vom Sdp.<sub>13</sub> 78° bzw. Sdp.<sub>17</sub> 84° und Schmp. 46° erhalten. Bei kurzem Erhitzen von methyldiacetylenhaltigem Benzol im Rührkolben mit gepulvertem Kaliumhydroxyd und Aceton auf 80° konnte die gleiche Substanz in 70-proz. Ausb. dargestellt werden.

$C_8H_{10}O$  (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.03 H 8.18 Mol.-Gew. (RAst) 121

*Umsetzung von XI mit Methyläthylketon*: 0.8 Mol XI wurden in 1 l Benzol mit 200 g Kaliumhydroxydpulver und 200 g Methyläthylketon 12 Stdn. bei 0° gerührt.

Nach Durchschütteln mit verd. Schwefelsäure und Eisstückchen und Waschen mit viel frischem Wasser wurde die Benzolschicht über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Vakuumdest. wurden 62 g (57 % d. Th.) *3-Methyl-octadiin-(4,6)-ol-(3)* (XIV) erhalten, das angenehm riecht. Sdp.<sub>8</sub> 100°, Sdp.<sub>22</sub> 112°,  $d_4^{20}$  0.9450,  $n_D^{20}$  1.51563.

$C_9H_{12}O$  (136.2) Ber. C 79.4 H 8.90 Gef. C 78.6 H 8.96 Mol.-Gew. (RAst) 139.5

*Umsetzung von XI mit Isobutyraldehyd*: Je 0.25 Mol XI wurden mit 300 ccm Benzol, 200 g Kaliumhydroxyd und 75 ccm Isobutyraldehyd 12 Stdn. bei 0° bzw. 80° gerührt und



wie vorstehend aufgearbeitet. Erhalten wurden 37 g (90 % d. Th.) bzw. 34 g (85 % d. Th.) *2-Methyl-octadiin-(4.6)-ol-(3)* (XVIII) vom Sdp.<sub>19</sub> 128°.

*Umsetzung von XI mit Methanol*: 1 Mol XI in 1 l Benzol wurden mit 150 g Kaliumhydroxyd und 0.5 Mol Methanol 3 Stdn. im Autoklaven bei 125° gerührt. Erhalten wurde bei der Aufarbeitung *1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)* (XX) vom Sdp.<sub>60</sub> 71°,  $d_4^{18.6}$  0.9242,  $n_D^{20}$  1.49208.

*Hydrierung von XII*: 60 g XII wurden in 250 ccm Methanol mit einer Messerspitze Raney-Nickel bei 35° und 40 atü Wasserstoff im Rührautoklaven hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Ausb. 58 g *2-Methyl-heptadien-(3.5)-ol-(2)* (XIII) vom Sdp.<sub>8</sub> 76° und angenehmem terpenartigem Geruch. Sdp.<sub>21</sub> 80°,  $d_4^{21}$  0.8825,  $n_D^{20}$  1.44636.

$C_8H_{14}O$  (126.2) Ber. C 76.15 H 11.18 Gef. C 74.0 H 11.33

*Hydrierung von XIV*: Die zur vorstehenden analoge Hydrierung führte bei Raumtemperatur zu *3-Methyl-octadien-(4.6)-ol-(3)* (XV) vom Sdp.<sub>15</sub> 66°,  $d_4^{20}$  0.9702,  $n_D^{20}$  1.48483.

$C_9H_{16}O$  (140.2) Ber. C 77.10 H 11.50 Gef. C 77.10 H 11.14

Bei 45° wurde eine Verbindung mit nur einer Doppelbindung (XVI bzw. XVII) erhalten; Sdp.<sub>7</sub> 68°, Sdp.<sub>14</sub> 71°,  $d_4^{20}$  0.8483,  $n_D^{20}$  1.44103.

$C_8H_{18}O$  (142.2) Ber. C 76.10 H 12.74 Gef. C 76.21 H 12.75

*Hydrierung von XVIII*: Bei 35° ergab die analoge Hydrierung *2-Methyl-octanol-(3)* (XIX) vom Sdp.<sub>7</sub> 110°.

$C_9H_{20}O$  (144.2) Ber. C 75.00 H 13.96 Gef. C 74.53 H 13.90

*Umsetzung von Penten-(1)-in-(4) (XXI) mit Aceton*: Zu  $\frac{1}{2}$  Mol Natriumamid in 250 ccm trockenem Äther gab man unter Rühren bei 0°  $\frac{1}{2}$  Mol Aceton und ließ langsam die Lösung von  $\frac{1}{2}$  Mol XXI in 250 ccm Aceton zutropfen. Nach 12stdg. Rühren bei 0° wurde mit verd. Schwefelsäure und reichlich Wasser gewaschen und die Ätherschicht über Natriumsulfat getrocknet. Die Vakuumdest. lieferte 8 ccm *2-Methyl-hepten-(6)-in-(3)-ol-(2)* (XXII) vom Sdp.<sub>6</sub> 39–44°,  $d_4^{20}$  0.9133,  $n_D^{20}$  1.47322.

$C_8H_{12}O$  (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.32 H 10.17

Nach kurzem Zwischenlauf folgten 10 ccm einer zweiten Substanz vom Sdp.<sub>9</sub> 75°,  $d_4^{22}$  0.9371,  $n_D^{20}$  1.49251.

$C_{10}H_{15}O$  (151.2) Ber. C 79.50 H 10.09 Gef. C 79.35 H 10.0

Eine aus Tiefkühlkondensat des Lichtbogenacetylene isolierte Fraktion, die zwischen 37 und 47° siedete, wurde in gleicher Weise umgesetzt, wobei das gleiche *2-Methyl-hepten-(6)-in-(3)-ol-(2)* (XXII) entstand.

$C_8H_{12}O$  (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 76.22 H 9.91 Mol.-Gew. (RAST) 123

*Umsetzung von Hexadiin-(1.3) (XXIII) mit Aceton*: Zu 15 g Natriumamid in 250 ccm Äther ließ man bei 0° langsam unter Rühren 29 ccm XXIII mit 30 ccm Aceton zutropfen. Nach 8 Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 35 g (70 % d. Th.) *2-Methyl-octadiin-(3.5)-ol-(2)* (XXIV) vom Sdp.<sub>14</sub> 103°, einen wohlriechenden Alkohol mit den Daten  $d_4^{22.2}$  0.9071,  $n_D^{25}$  1.4992.

$C_9H_{12}O$  (136.2) Ber. C 79.40 H 8.88 Gef. C 79.30 H 8.82

*Anlagerung von Methanol an Hexadiin-(1.3) (XXIII)*:  $\frac{1}{2}$  Mol XXIII, 430 ccm Methanol und 40 g Kaliumhydroxyd wurden 3 Stdn. im Autoklaven bei 140° gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 40 g des gleichen *1-Methoxy-hexen-(1)-in-(3)* (XXVI) vom Sdp.<sub>80</sub> 74° erhalten, wie bei der Äthylierung von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3). Der Vinyläther wurde durch 3 Min. langes Kochen mit 4-proz. Schwefelsäure verseift, schnell gekühlt, ausgeäthert,

gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Man erhielt 24 g *Hexin-(3)-al-(1)* vom Sdp.<sub>40</sub> 110°.

$C_6H_8O$  (96.1) Ber. C 75.80 H 7.42 Gef. C 72.3 H 7.41

*Hydrierung von XXIV*: 17 g XXIV wurden in Methanol mittels Raney-Nickels im Rühr-autoklaven bei 20° bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert.

Man isolierte 12 g einer Substanz mit kräftigem Blütengeruch vom Sdp.<sub>28</sub> 120°, die sich als Gemisch der Ausgangssubstanz mit wenig hydrierter Substanz erwies.

Eine weitere Hydrierung von 6 ccm XXIV in Methanol mittels kolloidalen Palladiums bei 120° und 40 atü Wasserstoff führte glatt zu dem wohlriechenden *2-Methyl-octanol-(2)* (XXV) vom Sdp.<sub>12</sub> 80°,  $d_{20}^{20}$  0.8951,  $n_D^{20}$  1.43680 (Lit.<sup>18</sup>): Sdp.<sub>12</sub> 79–80°.

$C_9H_{20}O$  (144.2) Ber. C 75.00 H 13.93 Gef. C 74.25 H 13.53

## RUDOLF GOMPPER, ERNST HOYER und HEINZ HERLINGER

### Untersuchungen in der Azolreihe, VII<sup>1)</sup>

### Umsetzungen von Imidazolen mit Isocyanaten<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 12. November 1958)

Bei der Umsetzung 4,5-disubstituierter Imidazole, die mindestens einen Aryl-rest tragen, mit siedendem Phenylisocyanat entstehen neben 4,5-disubstituierten Imidazol-carbonsäure-(2)-aniliden und *N,N'*-Diphenyl-harnstoff 2-Phenyl-imidazol[1.2-c]hydantoine, die in festem Zustand entsprechend ihrer Farbe gelb bis rot fluoreszieren. In siedendem Nitrobenzol setzen sich Imidazole mit Arylisocyanaten zu Imidazol-carbonsäure-(2)-[*N*-aryl-amiden] um; bei Raumtemperatur wurde die Bildung des 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(1)-anilids beobachtet. — Die Bildungsmechanismen sowie die UV-Absorptions-, Fluoreszenz- und IR-Spektren der verschiedenen Verbindungen werden diskutiert. Die Reaktionen einiger weiterer Heterocyclen mit Phenylisocyanat werden besprochen.

Der elektrophilen Substitution des Imidazols und seiner Derivate stehen prinzipiell zwei Wege offen: Der eine führt zu *N*-substituierten (Alkylierung, Acylierung), der andere zu *C*-substituierten Derivaten (Bromierung an C-2, C-4 und C-5, Nitrierung an C-4). Die *C*-Acylierung der Imidazole nach Friedel-Crafts ist bis jetzt nicht gelungen. Dies kann nicht überraschen, lehrt doch die Passivität vieler Heterocyclen gegenüber elektrophilen Agenzien, daß tertiäre Stickstoffatome im Ring die Elektronendichte an

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: R. GOMPPER, Chem. Ber. 90, 382 [1957].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertat. E. HOYER, Techn. Hochschule Stuttgart 1956.