

E. R. H. JONES und M. C. WHITING

**Einige Bemerkungen zu der Mitteilung „Von aliphatischen
Acetylenkohlenwasserstoffen ausgehende Synthesen“
von Theo HERBERTZ^{1) *)}**

Aus dem Dyson Perrins Laboratory, Oxford University, Oxford, England

(Eingegangen am 13. Mai 1959)

Vor nicht langer Zeit wiesen wir darauf hin²⁾, daß eine von TH. HERBERTZ³⁾ aus Natrium, Diacetylen und Dimethylsulfat in flüssigem Ammoniak erhaltene, als Pentadiin-(1.3) angesprochene Verbindung vom Sdp. 54–56° mit authentischem Pentadiin-(1.3)⁴⁾ nicht übereinstimmt. HERBERTZ¹⁾ hat nun, ohne unseren Hinweis zu erwähnen, die Kondensation des „Pentadiins-(1.3)“ (er nimmt auf seine frühere Mitteilung Bezug, führt aber keine physikalischen Konstanten für diese Verbindung an) mit Aceton beschrieben, bei welcher er einen „zuvor nicht beschriebenen tert. Alkohol“ erhält. Da diese Verbindung, in guter Übereinstimmung mit dem von uns⁴⁾ 1952 publizierten Schmelzpunkt, bei 46° schmilzt, nehmen wir an, daß bei dieser Gelegenheit das richtige Pentadiin-(1.3) eingesetzt wurde und nicht der früher³⁾ beschriebene Kohlenwasserstoff mit niedrigerem Siedepunkt.

HERBERTZ ist es offenbar entgangen, daß über Kondensationen zwischen Acetylennatrium und Crotonaldehyd bzw. Benzaldehyd in flüssigem Ammoniak seit 1942 mehrere Arbeiten erschienen sind. Die erste^{5a)} gab eine viel höhere Ausbeute an dem zu erwartenden Produkt, als früher beschrieben, während andere Autoren^{5b,c)} bei der Durchführung der zweiten Reaktion nicht α -Phenyl-allylalkohol und Zimtsäure¹⁾, sondern das erwartete Produkt (α -Phenyl-propargylalkohol) erhielten. Acetophenon soll nach HERBERTZ 3-Phenyl-butin-(1)-ol-(3) (eine Analyse wurde nicht erwähnt) vom Schmp. –52° geben; wir können jedoch die Richtigkeit der früheren Beschreibung⁶⁾ mit Schmp. +49° bestätigen.

R. PAUL und S. TCHELITCHEFF⁷⁾ bereiteten Penten-(1)-in-(4) vom n_D^{23} 1.4286 und bemerkten, daß der Kohlenwasserstoff vom n_D^{23} 1.3653, welchem V. GRIGNARD, L. LAPAYNE und TCHEOU-FAKI⁸⁾ dieselbe Struktur zuschrieben, nicht diese Konstitution haben könne. PAUL und TCHELITCHEFF stützten die Struktur ihrer Verbindung mit analytischen Daten, der Molekularrefraktion und dem Raman-Spektrum. Wir haben PAUL und TCHELITCHEFFS Versuche nachgearbeitet, ihre physikalischen Konstanten verifiziert und die Struktur durch die IR- und UV-Spektren bestätigt; ferner konnten wir diesen Kohlenwasserstoff von den anderen Penten-in-Isomeren⁹⁾

*) Wir danken Dr. V. THALLER für die Übersetzung dieser Notiz ins Deutsche.

¹⁾ Chem. Ber. **92**, 541 [1959].

²⁾ E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3317.

³⁾ Chem. Ber. **85**, 475 [1952].

⁴⁾ H. H. SCHLUBACH und V. WOLF, Liebigs Ann. Chem. **568**, 141 [1950]; J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1993; C. L. COOK, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, ebenda **1952**, 2883.

⁵⁾ a) E. R. H. JONES und J. T. McCOMBIE, J. chem. Soc. [London] **1942**, 733; b) E. T. CLAPPERTON und W. S. MCGREGOR, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3234 [1949]; c) E. R. H. JONES, T. Y. SHEN und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1950**, 236.

⁶⁾ H. RUPE und L. GIESLER, Helv. chim. Acta **11**, 656 [1928]; C. D. HURD und R. E. CHRIST, J. Amer. chem. Soc. **59**, 118 [1937].

⁷⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **233**, 1116 [1951].

⁸⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **187**, 517 [1928].

⁹⁾ J. L. H. ALLAN und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3314.

und vom Pentatrien-(1.2.4) unterscheiden¹⁰⁾. Aus dem Vorhergesagten folgt, daß das von HERBERTZ¹¹⁾ gebrauchte und von V. GRIGNARD und Mitarbb.⁸⁾ beschriebene Penten-(1)-in-(4) nicht die ihm zugeschriebene Konstitution hatte; das daraus bereitete „2-Methyl-hepten-(6)-in-(3)-ol-(2)“ kann also nicht dazu dienen, aus dem Tiefkühlkondensat des Lichtbogenacetylens isoliertes und in analoger Weise umgewandeltes Penten-(1)-in-(4) zu identifizieren.

HERBERTZ erhielt bei der Kondensation des Methylacetylens mit Methyläthylketon „das bisher unbekannte 3-Methyl-hexin-(4)-ol-(3)“ vom Sdp. 7 $49 - 50^\circ$ und n_D^{20} 1.4740 . IOSITCH und Mitarbb. fanden im Jahre 1910¹¹⁾ für diesen Alkohol den Sdp. bei 147° , während A. F. THOMPSON und C. MARGNETTI¹²⁾ als Sdp. $132 - 135^\circ$ und n_D^{25} 1.4308 anführen.

Wir sind uns der Tatsache, daß die von HERBERTZ¹³⁾ beschriebenen Untersuchungen vor vielen Jahren ausgeführt wurden, voll bewußt. Eine jetzt vorgenommene Veröffentlichung dieser Arbeiten dürfte aber nicht ohne Berücksichtigung und Erwähnung der in den letzten 20 Jahren in anderen Laboratorien gemachten Fortschritte erfolgen.

Die Berichtigung dieser Unstimmigkeiten erscheint uns angebracht, um einer Verwirrung in der Referatenliteratur vorzubeugen.

¹⁰⁾ E. R. H. JONES, H. H. LEE und M. C. WHITING, unveröffentlicht.

¹¹⁾ G. I. IOSITCH, CHOLOKHOF, ANDEREG und LEVINSON, Bull. Soc. chim. France [4] 8, 889 [1910].

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 573 [1942].

— — —

THEO HERBERTZ

Erwiderung auf die vorstehende Mitteilung von E. R. H. Jones und M. C. Whiting

(Eingegangen am 7. Oktober 1959)

1. *Pentadiin-(1.3)*: Angesichts des lange zurückliegenden Zeitpunktes¹⁾ läßt sich der Siedepunkt des damaligen Präparats nicht mehr nachprüfen. Offensichtlich enthielt es überwiegend die zugegebene Verbindung. Mehrfach wurden nämlich nach TH. HERBERTZ²⁾ hergestelltes Pentadiin-(1.3) sowie aus höhersiedenden Anteilen des Hülser Lichtbogenacetylens angereichertes Pentadiin-(1.3) mit Aceton zum gleichen 2-Methyl-heptadiin-(3.5)-ol-(2) vom Schmp. 46° kondensiert³⁾. Ein weiterer Strukturbeweis liegt darin, daß die Anlagerung von Methanol an das Pentadien-(1.3)³⁾ zum gleichen 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3) führte, wie die Methylierung von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)²⁾.

2. *3-Phenyl-butin-(1)-ol-(3)*: Bei dem Schmp. -52° handelt es sich um einen Schreibfehler, der beim Korrekturlesen übersehen wurde. Der von HERBERTZ gefundene und sowohl während des Krieges werksintern in Hüls, als auch 1949 in seiner Aachener Habilitationsarbeit veröffentlichte Schmp. $+52^\circ$ stimmte mit dem von H. RUPE und L. GIESLER⁴⁾ veröffentlichten

¹⁾ Die Veröffentlichungen des Verfassers (TH. HERBERTZ) sind, wie von E. R. H. JONES und M. C. WHITING ja auch bemerkt wurde, unverändert entsprechend den werksinternen Veröffentlichungen bei den Chemischen Werken Hüls zwischen 1941 und 1944 herausgegeben worden.

²⁾ Chem. Ber. 85, 475 [1952].

³⁾ TH. HERBERTZ, Chem. Ber. 92, 541 [1959].