

THERESE BÖHM-GÖSSL, WERNER HUNSMANN, LUTZ ROHRSCHNEIDER, WOLFGANG M. SCHNEIDER und WILLI ZIEGENBEIN

Über die Isolierung isomerer Hexendiine aus Lichtbogenacetylen, deren Identifizierung und Synthese

Aus den Laboratorien der Chemische Werke Hüls AG, Marl, Kreis Recklinghausen

(Eingegangen am 5. April 1963)

Im elektrischen Lichtbogen erzeugtes Rohacetylen enthält Spuren von C₆-Acetylenen. Mit Hilfe der Gaschromatographie gelang deren Isolierung und die Identifizierung des vorherrschenden Hexen-(1)-diins-(3.5) (I) durch Kombination von IR-, UV-, NMR- und Massenspektroskopie. Die Synthese von 2 Isomeren zu I ermöglichte den Strukturbeweis für das ebenfalls im Lichtbogenacetylen auftretende *trans*-Hexen-(3)-diin-(1.5) (III) und machte ein drittes Isomeres, das 3-Methylen-pentadiin-(1.4) (II), zugänglich.

Auf das Vorkommen hochungesättigter C₆-Acetylenverbindungen ungeklärter Struktur im Lichtbogenacetylen wurde schon von P. BAUMANN¹⁾ und F. ZOBEL²⁾ hingewiesen.

Aus technischen Gründen interessierende Versuche zur Identifizierung wurden von TH. HERBERTZ³⁾ unternommen, der eine Acetylenverbindung mit charakteristischer Absorption bei 2700 Å¹⁾ anreicherte und ihre Masse 76 durch Gasdichtemessung wahrscheinlich machte. Von W. HUNSMANN⁴⁾ wurde mit dem Ziel, dieses C₆-Acetylen zu identifizieren, Triacetylen synthetisiert und sein Vorkommen im Lichtbogenacetylen bestätigt. Es zeigte sich jedoch, daß die Acetylenverbindung mit der typischen UV-Absorption bei 2700 Å nicht mit Triacetylen identisch ist.

Es gelang nun, die fraglichen Acetylene gaschromatographisch zu trennen. Folgende 3 Verbindungen mit endständiger Acetylengruppe, für die nach ihrer Laufzeit die C-Zahl 6 anzunehmen war, wurden dabei lokalisiert: 1. ein Acetylenkohlenwasserstoff, der mit Ilosvay-Lösung ein rotes Kupfersalz bildet und später als *trans*-Hexen-(3)-diin-(1.5) (III) identifiziert wurde. 2. folgt im Gaschromatogramm ein Acetylenkohlenwasserstoff, der ein gelbes Kupfersalz bildet und der nach unseren Untersuchungen Hexen-(1)-diin-(3.5) (I) mit der charakteristischen Absorption bei 2700 Å ist. 3. Triacetylen⁴⁾, das einen roten Niederschlag mit Ilosvay-Reagenz bildet und sich durch UV-, IR- und Massenspektrum identifizieren ließ.

Wir isolierten die Acetylenkohlenwasserstoffe (einige mg) aus dem sogenannten Gegenströmerkondensat, das bei der Kondensation der höhersiedenden Bestandteile des Lichtbogenrohacetylens anfällt²⁾. Es enthält die interessierenden Acetylene in

¹⁾ Angew. Chem. (Ausz. B) 20, 257 [1948].

²⁾ Angew. Chem. (Ausz. B) 20, 260 [1948].

³⁾ Chem. Ber. 85, 475 [1952].

⁴⁾ Chem. Ber. 83, 213 [1950].

Mengen von 0.1–1 %. Nachdem die Peaks im Gaschromatogramm zugeordnet waren, ließen sich die zugehörigen Fraktionen aus dem Trägergas durch wiederholtes Auskondensieren abscheiden.

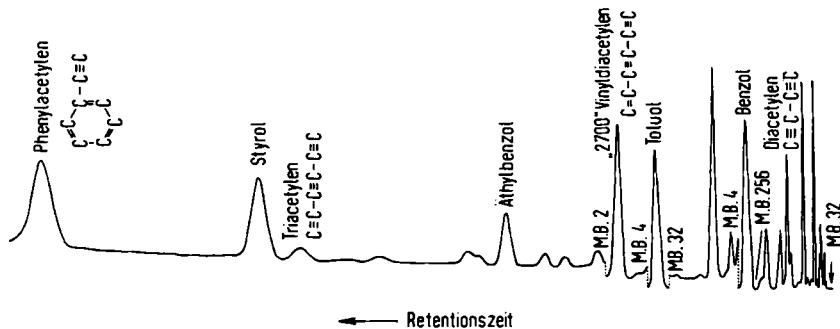


Abbildung 1. Gaschromatogramm der im Rohacetylen enthaltenen höhersiedenden Nebenprodukte

Von den Acetylenkohlenwasserstoffen der C-Zahl 6 war I mit 1.3 % am stärksten vertreten und deshalb identifizierbar. Das UV-Spektrum der gasförmigen Verbindung zeigt 3 typische schmale Absorptionsbanden mit Maxima bei 270, 255 und 242 m μ , die in methanolischer Lösung um +5 m μ verschoben sind.

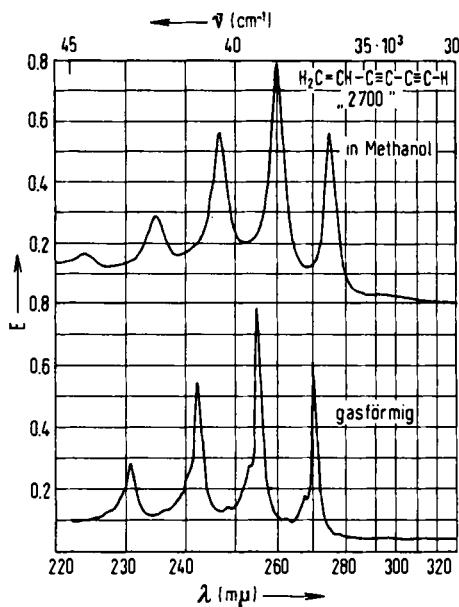
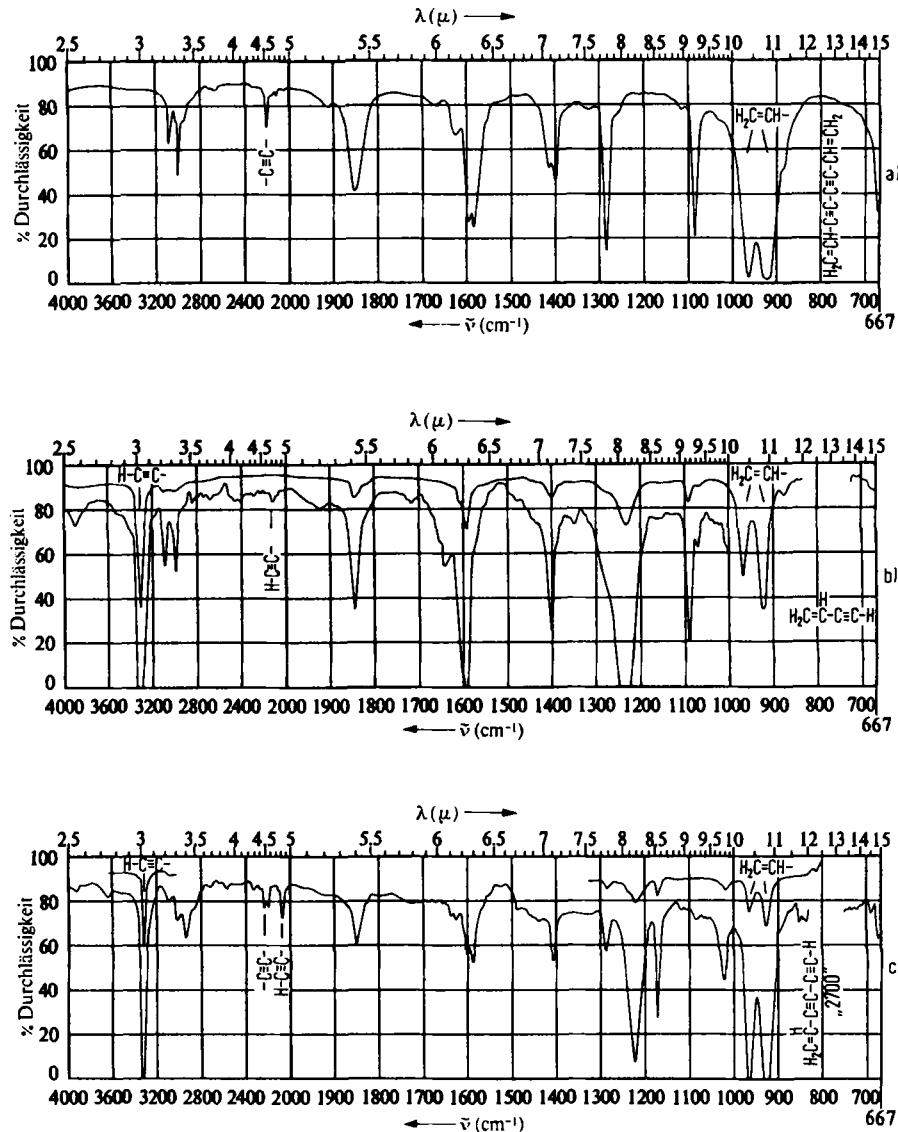


Abbildung 2. UV-Spektren von Hexen-(1)-diin-(3,5) (I)

Das Massenspektrum (Daten s. Tab. S. 2512) ergab die Molekülmasse 76, entsprechend C₆H₄.

Das IR-Spektrum (Abbild. 3) zeigt die Absorptionsbande einer Vinyldoppelbindung bei 10.8μ ($925/\text{cm}$), die durch Konjugation mit einer Acetylengruppe kurzwellig verschoben ist. Daneben treten die Banden einer mittelständigen und einer endständigen Acetylengruppe bei 4.5μ ($2200/\text{cm}$) und 4.8μ ($2100/\text{cm}$) auf. Auch die Absorptionsbande bei 3.0μ ($3300/\text{cm}$) weist auf die endständige Acetylengruppe hin.

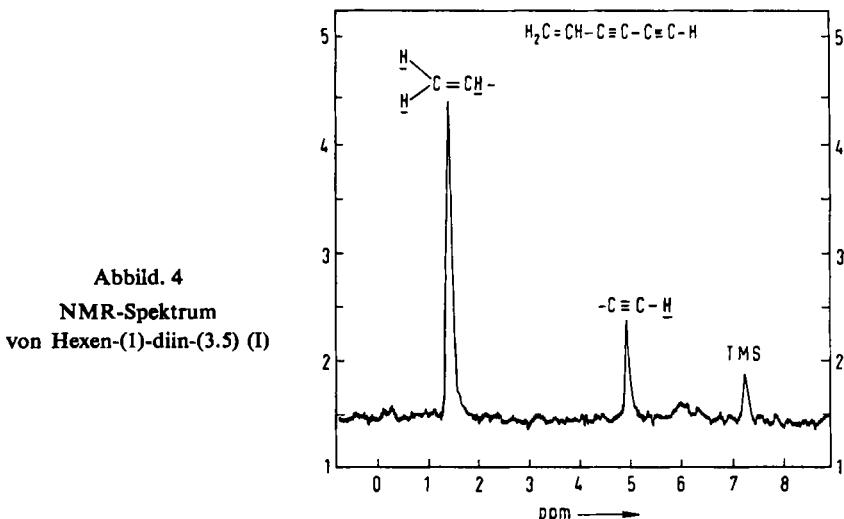


Abbild. 3. IR-Spektren von a) Octadien-(1.7)-diin-(3.5) (flüssig, Schichtdicke 0.0232 mm), b) Buten-(1)-in-(3) (~20% in CCl_4 , Schichtdicke 0.104 mm) und c) Hexen-(1)-diin-(3.5) (I) (~20% in CCl_4 , Schichtdicke 0.02 mm). Die Spektren wurden im NaCl-Bereich aufgenommen

Der Vergleich mit den IR-Spektren von Octadien-(1,7)-diin-(3,5) und Buten-(1)-in-(3) sowie mit Spektren aus der Literatur⁵⁾ unterstützt die Beweiskraft des IR-Spektrums für Formel I.

Im NMR-Spektrum (Abbild. 4) lassen sich zwei Typen von H-Atomen unterscheiden, die auf Grund der Lage ihrer Signale mit dem C-Atom einer Dreifach- bzw. Doppelbindung verknüpft sind.

Das Häufigkeitsverhältnis 1:3 (Acetylen-H : Olefin-H) entspricht dem von I:



Die anderen möglichen Strukturen isomerer Hexendiine werden durch das NMR-Spektrum ausgeschlossen⁶⁾.

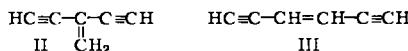
Größere Schwierigkeiten bereitete die Strukturaufklärung des isomeren C₆-Acetylen. Im Gegenströmerkondensat ist es nur zu 0.1 % enthalten; und seine gaschromatographische Isolierung ist daher schwieriger als die von I. Während es aus der mit äthoxyliertem Laurylalkohol („LA 7“) belegten, zuerst verwendeten Säule zusammen mit Toluol austritt, gelingt die einwandfreie gaschromatographische Trennung mit Polypropylenglykol als stationärer Phase. Das Massenspektrum ergibt die Molekülmasse 76 (s. Tab. S. 2512). Das UV-Spektrum (s. Abbild. 5) der gasförmigen Verbindung zeigt breite Absorptionsbanden mit Maxima bei 252 und 241 m μ ; das Spektrum der methanolischen Lösung ist bei ähnlicher Absorptionscharakteristik langwellig (ca. 10 m μ) verschoben.

Das IR-Spektrum (s. Abbild. 6) zeigt außer der endständigen Acetylengruppe eine Doppelbindung, deren Bandenlage bei 10.65 μ (940/cm) keine einwandfreie Deutung zuläßt, ob es sich um eine durch Konjugation beeinflußte *trans*-mittelständige Bindung oder um die endständig verzweigte (Vinyliden-)Doppelbindung handelt. Für diesen

⁵⁾ J. J. ULLANNION und T. S. WANG, Spectrochim. Acta [London] 17, 990 [1961].

⁶⁾ Wir danken Herrn G. ROTH für die Aufnahme und Interpretation des NMR-Spektrums.

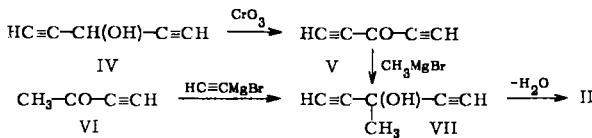
Acetylenkohlenwasserstoff kamen die Strukturformeln II und III in Frage:



Die magnetische Kernresonanz-Messung ergibt das für beide Strukturen zu erwartende Protonenverhältnis 1:1.

Nur durch Synthese der Verbindung und Vergleich der Spektren ließ sich die Struktur dieses Acetylens sichern.

Die Darstellung des bisher unbekannten 3-Methylen-pentadiins-(1.4) (II) gelang nach:



Aus Pentadiin-(1.4)-ol-(3) (IV)⁷⁾ wurde durch Chromsäureoxydation Pentadiin-(1.4)-on-(3) (V) erhalten. Das sowohl aus dem wenig beständigen V als auch aus VI⁸⁾ durch Umsetzung mit den entsprechenden Grignardverbindungen gewonnene, bisher nicht beschriebene 3-Methyl-pentadiin-(1.4)-ol-(3) (VII) erwies sich gegen gebräuchliche Dehydratisierungsmittel als erstaunlich widerstandsfähig.

Schließlich gelang die Wasserabspaltung mit Metaphosphorsäure. Die Olefinierung von V mit Triphenyl-phosphinmethylen nach WITTIG war nicht möglich. Offenbar verlaufen hierbei bisher wenig übersichtliche Reaktionen; u. a. fanden wir Benzol als Nebenprodukt.

Das IR-Spektrum (s. Abbild. 6) der synthetisierten Verbindung II zeigt die Vinyliden-Bande bei $11\ \mu$ ($910/\text{cm}$) mit der typischen Oberschwingung bei $5.5\ \mu$ ($1820/\text{cm}$) und die Bande der endständigen Acetylengruppe bei $3\ \mu$ ($3300/\text{cm}$). Dieses Spektrum steht nicht im Widerspruch zur Struktur des 3-Methylen-pentadiins-(1.4) (II), ist aber nicht identisch mit dem des fraglichen, aus Gegenströmerkondensat isolierten C₆-Acetylens. Auch das UV-Spektrum (s. Abbild. 5) ist gegenüber dem der gesuchten Verbindung verändert und zeigt eine breite Absorption mit einem Maximum bei $225\ \text{m}\mu$ für die gasförmige und bei $233\ \text{m}\mu$ für die in Isooctan gelöste Verbindung. NMR- und Massenspektrum bestätigen das Protonenverhältnis 1:1 und die Masse 76 (s. Tab. S. 2512). Das Gaschromatogramm des synthetisierten Acetylens II zeigt eine gegenüber den unverzweigten Typen verkürzte Laufzeit. Nach Hydrierung in einer Hydriersäule und gaschromatographischer Trennung erhält man 3-Methyl-pentan, das sich auf Grund seiner Laufzeit identifizieren lässt.

Die Kombination aller obigen Aussagen bestätigt das synthetisierte C₆-Acetylen als 3-Methylen-pentadiin-(1.4) (II).

Für den aus dem Gegenströmerkondensat isolierten Acetylenkohlenwasserstoff verbleibt wegen der Nichtidentität mit II nur die Struktur des *trans*-Hexen-(3)-diins-

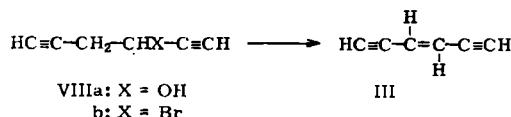
⁷⁾ E. R. H. JONES, H. H. LEE und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1960, 3483; vgl. a. F. WILLE und R. STRASSER, Chem. Ber. 94, 1606 [1961].

⁸⁾ K. BOWDEN, I. H. HEILBRONN, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1946, 43.

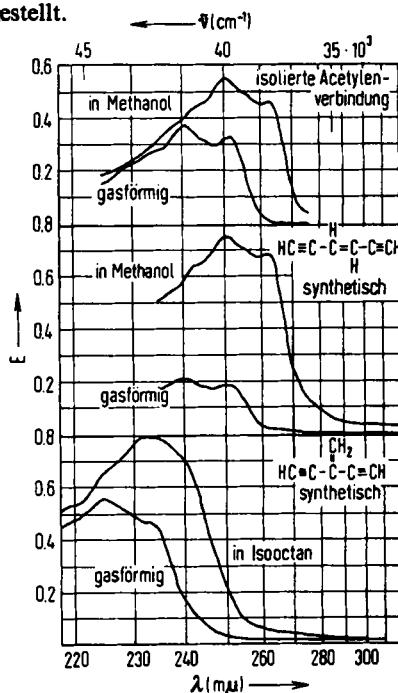
(1.5) (III). Durch die nachfolgende Synthese des unverzweigten, *symmetrischen* und bisher ebenfalls nicht beschriebenen Isomeren III⁹⁾ wurde diese Schlußfolgerung bestätigt.

Die Darstellung von III war bereits von anderen Autoren¹⁰⁾ versucht worden, denen aber die Dehydratisierung von Hexadiin-(1.5)-ol-(3) (VIIIa), das sie durch Umsetzung eines Gemisches aus Propargylaldehyd und Propargylbromid mit Magnesium in Gegenwart von Quecksilber(I)-chlorid erhielten, nicht gelang. Wie wir fanden, liefert die Wasserabspaltung aus VIIIa mit Metaphosphorsäure bei höherer Temperatur nur Spuren von III.

Durch Bromwasserstoffabspaltung aus VIIIb mit Chinolin hingegen konnten wir III darstellen, allerdings nur in mäßiger Ausbeute. Dabei entsteht das *trans*-Isomere:



In den Abbildungen 5 und 6 sind die IR- und UV-Spektren der Acetylenkohlenwasserstoffe II und III einander gegenübergestellt.



Abbild. 5

UV-Spektren des isolierten Acetylenkohlenwasserstoffs, des *trans*-Hexen-(3)-diins-(1.5) (III) und des 3-Methylen-pentadiens-(1.4) (II)

⁹⁾ A. ROEDIG und K. KJEPERT, Liebigs Ann. Chem. 593, 55, 71 [1955], erhielten aus 3.4-Di-H-hexachlorhexatrien-(1.3.5) durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol einen Acetylenkohlenwasserstoff, dem sie auf Grund einer positiven Illosvay-Reaktion und der Bildung von 1.3.4.6-Tetra-H-hexabromhexadien-(1.5) die Struktur eines Hexen-(3)-diins-(1.5) zuschrieben.

¹⁰⁾ F. SONDHEIMER, Y. AMIEL und Y. GASONI, J. Amer. chem. Soc. 84, 270 [1962].

Die Spektren zeigen, daß der aus Lichtbogenacetylen isolierte Acetylenkohlenwasserstoff mit Hexen-(3)-diin-(1.5) (III) identisch ist. Auch die Laufzeiten im Gaschromatogramm stimmen überein.

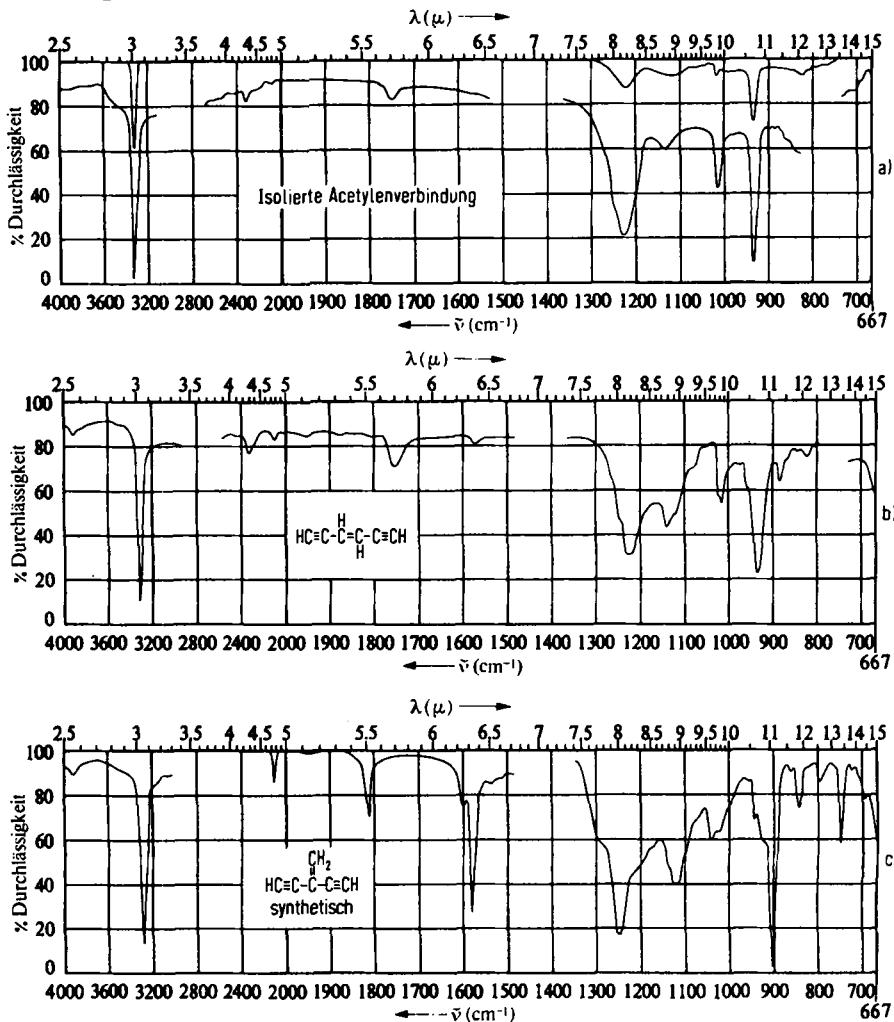


Abbildung 6. IR-Spektren des a) isolierten Acetylenkohlenwasserstoffs (in CCl_4), b) *trans*-Hexen-(3)-diins-(1.5) (III) (in Isooctan) und c) 3-Methylen-pentadiins-(1.4) (II) (in Isooctan). Die Spektren wurden im NaCl-Bereich aufgenommen

cis-Hexen-(3)-diin-(1.5) war aus Rohacetylen nicht isolierbar. Es ist jedoch möglich, daß dieses Isomere in sehr geringer Menge im Lichtbogenacetylen vorkommt und evtl. mit Triacetylen zusammen aus dem Gaschromatographen austritt. Diese Vermutung wird durch Prüfung des Massenspektrums des isolierten Triacetylens gestützt, in dem sich geringe Anteile der Masse 76 neben der Hauptmasse 74 (Triacetylen) erkennen lassen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pentadiin-(1.4)-on-(3) (V) (s. a.¹¹⁾): 22.2 g (0.22 Mol) *Chrom(VI)-oxid* werden in 14 ccm Wasser gelöst und mit 475 ccm Eisessig versetzt. Die Chromsäurelösung läßt man unter Rühren und unter Stickstoff in eine Lösung von 25.0 g (0.31 Mol) *Pentadiin-(1.4)-ol-(3)* (IV)⁷⁾ in 300 ccm Eisessig eintropfen. Nach der Zugabe röhrt man 1 Stde. bei gleicher Temperatur, gibt dann 1 l Wasser hinzu, schüttelt die Lösung 4 mal mit peroxidfreiem Äther, wäscht die gesammelten Ätherauszüge mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Destillation des Rückstandes bei 46–49°/45 Torr liefert 11.6 g *V* (48% d. Th.); n_D^{20} 1.4342. Die Substanz muß möglichst sofort umgesetzt werden.

3-Methyl-pentadiin-(1.4)-ol-(3) (VII)

a) Aus *V*: Die Lösung von 11.6 g (0.15 Mol) *V* in 50 ccm absol. Äther läßt man bei 30° in eine aus 11 g Magnesiumspänen, 250 ccm absol. Äther und 45 g Methylbromid bereitete *Methylmagnesiumbromidlösung* (0.45 Mol) unter Röhren eintropfen. Man erhitzt anschließend 30 Min. unter Rückfluß, hydrolysiert dann das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 60 g Ammoniumchlorid in 200 ccm Wasser, trennt die Ätherschicht ab und schüttelt die währ. Phase 3 mal mit je 100 ccm Äther aus. Nach Trocknen der vereinigten Ätherlösungen mit Natriumsulfat wird der Äther bei 200 Torr abgezogen und der Rückstand bei 44–46°/19 Torr destilliert. Ausb. 4.3 g *VII* (31% d. Th.). Die Substanz kristallisiert in der Vorlage. Nach Sublimation i. Vak. Schmp. 58°, Misch-Schmp. mit der aus *VI* erhaltenen Verbindung ohne Depression. Das IR-Spektrum ist mit dem der aus *VI* hergestellten Verbindung identisch.

b) Aus *VI*: Die aus 34.0 g (1.40 Mol) Magnesiumspänen in 200 ccm trockenem Tetrahydrofuran und 158.0 g (1.45 Mol) Äthylbromid in 850 ccm Tetrahydrofuran hergestellte *Äthylmagnesiumbromidlösung* läßt man bei 30° unter Röhren und Einleiten von *Acetylen* in 800 ccm mit *Acetylen* gesätt. Tetrahydrofuran eintropfen. Nach Zugabe der Grignardlösung wird bei gleicher Temperatur 1 Stde. lang ein schwacher *Acetylen*-strom eingeleitet und anschließend unter Röhren innerhalb 1 Stde. eine Lösung von 45.8 g (0.67 Mol) *Butin-(1)-on-(3)* (*VI*)⁸⁾ in 100 ccm trockenem Tetrahydrofuran zugesetzt, wobei man die Temperatur auf 28–30° hält. Das über Nacht bei Raumtemperatur gerührte Reaktionsgemisch wird mit 500 g Ammoniumchlorid in 1.5 l Wasser hydrolysiert. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt die währ. Schicht 3 mal mit Äther aus, vereinigt die abgetrennte organische Phase und die Ätherextrakte und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Bei 42–50°/23 Torr gehen als Vorlauf 24 g Gemisch aus Tetrahydrofuran und *VII* über, aus dem durch Ausfrieren 13 g *VII* auskristallisieren. Ausb. 19.0 g (30% d. Th.). *VII* wird durch Sublimieren i. Vak. gereinigt, Schmp. 58°.

C_6H_6O (94.1) Ber. C 76.55 H 6.43 O 17.02 Gef. C 76.49 H 6.49 O 16.68

Mol.-Gew. 94 (kryoskop. in Dioxan)

3-Methylen-pentadiin-(1.4) (II): In 25 ccm (0.68 Mol) *Metaphosphorsäure* werden unter Stickstoff bei 200 Torr auf einmal 2 g (ca. 0.02 Mol) *VII* eingetragen und durch Röhren suspendiert. Unter Dunkelfärbung steigt die Temperatur rasch auf ca. 100°, während sich in einer auf –75° gehaltenen Kühlfaße das Reaktionsprodukt kondensiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches setzt man nochmals 1 g *VII* in der beschriebenen Weise um. Das Rohkondensat (ca. 200 mg), neben *II* noch *VII* enthaltend, wird i. Hochvak. fraktioniert kondensiert und die flüchtigere Komponente bei –80° aufgefangen. Man erhält ca. 100 mg *II* als farblose, bei Raumtemperatur flüssige Substanz hoher Flüchtigkeit, mit dem geschätzten

¹¹⁾ F. WILLE und R. STRASSER, Chem. Ber. 94, 1606 [1961].

Sdp. 30–40°. Ilosvay-Reagenz gibt mit der Verbindung einen orangefarbenen Niederschlag. Das UV-, IR-, NMR- und Massenspektrum (s. Abbild. 5, 6 und Tab.) bestätigen das Vorliegen von II.

3-Methyl-pentan aus II: Ca. 100 mg II in 5 ccm Cyclohexan werden in einer Hydrierausle (50 cm, gefüllt mit 1% Pt auf Sterchamol) bei 75° mit H_2 hydriert und entstehendes 3-Methyl-pentan auf einer 5-m-Trennsäule (Siliconöl) identifiziert.

Hexen-(3)-diin-(1.5) (III): 3 g (32 mMol) Hexadiin-(1.5)-ol-(3) (VIIia)¹⁰ werden unter Stickstoff und Eiskühlung langsam mit 7 g (34 mMol) Thionylbromid umgesetzt. Überschüss. Thionylbromid und flüchtige Reaktionsprodukte entfernt man durch Absaugen i. Vak. Das erhaltene 3-Brom-hexadiin-(1.5) (VIIib) versetzt man allmählich mit 20 ccm Chinolin und erhitzt das Gemisch unter 200 Torr N_2 auf 100°, wobei gebildetes III zusammen mit wenig Chinolin in eine auf –75° gekühlte Vorlage destilliert. Bei der fraktionierten Kondensation des Rohproduktes i. Hochvak. wird III als flüchtigste Komponente in einer Ausb. von ca. 50 mg erhalten. UV-, IR-, NMR- und Massenspektrum bestätigen für die Verbindung Formel III.

Gaschromatographie: Die gaschromatographische Analyse und Isolierung von I wurde mit einem Fraktometer 116 der Fa. Perkin-Elmer bei 75° (Hitzdraht) im Wasserstoffstrom (1.5 atü) mit einer 5-m-Säule „LA 7“ (Laurylalkohol, 7fach äthoxyliert) durchgeführt.

Die Abtrennung von III erfolgte auf einer mit Polypropylenglykol belegten Säule. Zunächst wurde das Acetylen mit einem präparativen Gaschromatographen (Fa. Rubarth & Co., Hannover) von 0.1% Gehalt im Gegenströmerkondensat auf 10% angereichert. Hierzu wurde eine 2-m-Säule mit einem Durchmesser von 2 cm verwendet. Trägergas: Stickstoff. Probenvolumen: 3 ccm, Temperatur: 110°. Reines III wurde dann im oben angegebenen analytischen Gaschromatographen bei 125° im Wasserstoffstrom auf einer 4-m-Säule („R“) (Fa. Perkin-Elmer) isoliert.

Die Acetylene wurden aus dem Trägergas in kleinen Kühlfallen kondensiert oder durch Einleiten des Trägergases in Ilosvay-Reagenz (6 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 2 g Kupfernitrat, 8 ccm 20-proz. Ammoniak und H_2O auf 100 ccm Lösung) ausgefällt. Durch Behandeln des Kupferacetylid-Niederschlags mit verd. Schwefelsäure wurden die Acetylene wieder freigesetzt.

Massenspektrometrie: Die Messungen der gaschromatographisch isolierten Fraktionen erfolgten mit einem CEC-Gerät, Typ 103 C, und ergaben die in der Tabelle zusammengestellten Werte.

Massenspektrographische Werte von C₆-Acetylenen

Massenzahl	Hexen-(1)-diin-(3.5) (I)	3-Methylen-pentadiin-(1.4) (II)	trans-Hexen-(3)-diin-(1.5) (III)
48	2.7	2.3	1.6
49	8.5	10.6	7.2
50	87.9	74.9	65.6
51	5.0	8.7	4.6
52	0.4	1.2	0.4
60	3.1	2.1	1.7
61	6.9	4.8	3.9
62	1.9	2.1	1.1
72	2.1	11.7	1.4
73	15.7	8.5	10.1
74	43.6	28.2	27.6
75	25.0	15.7	15.0
76	100.0	100.0	100.0
77	7.3	6.7	7.2

UV- und IR-Spektren: Die UV-Spektren der Acetylene wurden in Gasküvetten aus Quarzglas von 1 cm Schichtdicke (Meßdruck ca. 3 Torr) aufgenommen, nach der Messung der gasförmigen Probe wurde die Küvette mit Methanol bzw. Isooctan aufgefüllt und anschließend die Lösung gemessen. Das verwendete Gerät war ein Beckman-UV-Spektralphotometer, Modell DK 2.

Für die Aufnahme der IR-Spektren wurden Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Isooctan hergestellt und mit einem Spektralphotometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 221, gemessen. Wegen der z. Tl. geringen Konzentration der Meßlösungen mußten einige der Spektren mit dem Ordinatendehner elektrisch gestreckt werden.

NMR-Spektren: Die für die IR-Spektroskopie geeigneten Lösungen dienten auch zur Messung der NMR-Spektren. Als Standard wurde Tetramethylsilan zugegeben und mit einem Kerninduktionsspektrometer der Fa. Trüb & Täuber, bei einer Feldstärke von 6000 Gauß gearbeitet.
