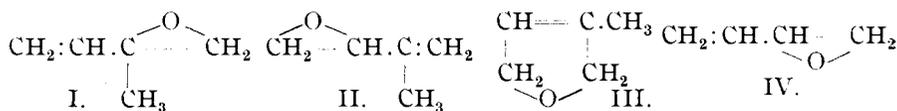


## 65. Rudolf Pummerer und Wilhelm Reindel: Über die Oxyde des Isoprens und Butadiens.

Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Januar 1933.)

Bei der Untersuchung verschiedener Carotinoide mit Benzopersäure war es uns aufgefallen, daß sie geringeren Sauerstoff-Verbrauch zeigen, als nach der Jodzahl zu erwarten war. Dasselbe zeigte sich schon bei einem einfachen System zweier konjugierter Doppelbindungen, beim Isopren. Es ist gegenüber Chlorjod mit der zweiten Doppelbindung nicht sehr reaktionsfähig, so daß wir in Chloroform-Lösung Überschüsse von mindestens 100% etwa 24 Stdn. einwirken lassen müssen, wenn wir beide Doppelbindungen erfassen wollen. Bei Benzopersäure helfen auch solche Überschüsse nichts, es wird nur ein Mol Benzopersäure pro Mol Isopren verbraucht<sup>1)</sup>. Es war interessant festzustellen, was dabei entsteht. Von vornherein erschien sowohl Addition nach Formel I und II in 1.2-Stellung, wie nach Formel III in 1.4-Stellung möglich. Wir haben gefunden, daß, wie auch sonst bei Benzopersäure, ein normales 1.2-Oxyd entsteht. Der Sauerstoff lagert sich, wie einigermaßen zu erwarten war, an diejenige Doppelbindung an, welche die Methylgruppe trägt.



### Isopren-oxyd (I)

siedet bei 81°/735 mm, riecht sehr scharf und charakteristisch und zeigt mit Chlorjod die Anwesenheit einer Doppelbindung an. Man stellt es am besten in Chloräthyl-Lösung dar, da es von dem sonst meist verwendeten Chloroform sehr schlecht zu trennen ist. Chloräthyl löst Benzopersäure sehr leicht. Die Roh-ausbeute an Isopren-oxyd beträgt 50–60%, die Rein-ausbeute 30–40% d. Th. Daß keine Addition in 1.4-Stellung unter Bildung eines Fünfringes (III) stattgefunden hat, folgern wir aus der Umlagerung in Tiglinaldehyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ , die unter der Einwirkung von Mineralsäure, besonders Schwefelsäure, mit äußerster Heftigkeit und mit Wärme-Entwicklung erfolgt. Dabei wäre zunächst der Iso-tiglinaldehyd als Zwischenprodukt anzunehmen, der sich aber bisher ebensowenig wie Iso-crotonaldehyd fassen läßt und sofort in das stabilere System mit konjugierten Doppelbindungen übergeht.

Wenn man einige Tropfen Isopren-oxyd in 2 ccm Wasser suspendiert und dann einige Tropfen 10-proz. Schwefelsäure zufügt, zischt die Flüssigkeit auf, und die Umwandlung ist vollzogen. Salzsäure wirkt milder. Der Tiglinaldehyd wurde aus dem destillierbaren Anteil des Umlagerungsproduktes in Form seines Nitrophenyl-hydrazons und Semicarbazons isoliert. Der Reaktionsverlauf ist aber nicht glatt: es entstehen noch andere Produkte, vor allem auch ein im Hochvakuum nicht destillierbares Polymeres des Isopren-oxyds oder des Tiglinaldehyds, das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure den Geruch nach Tiglinaldehyd entwickelt, ebenso beim Ko-

<sup>1)</sup> R. Pummerer, J. Rebmann u. W. Reindel, B. 62, 1415 [1929].

chen mit Fehlingscher Lösung, die in der Hitze reduziert wird. Das Polymere fällt als Nebenprodukt auch bei der Darstellung des Isopren-oxyds an.

Bei einem Versuch der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Tierkohle entstand ein Substanzgemisch, das gesättigt war und intensiv nach Amylalkohol roch, aber keinen einheitlichen Siedepunkt hatte (100—122°). Es gab die violette Farbreaktion der höheren Alkohole mit konz. Schwefelsäure und Furfurol. Auch dieses Ergebnis spricht gegen die Formel eines ungesättigten Fünfringes (III), der wohl nur hydriert, aber nicht aufgespalten würde. Da die Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk durch Oxydationsprodukte sowohl des Kautschuks wie des Isoprens beschleunigt werden kann, haben wir geprüft, ob das Isopren-oxyd eine solche Wirkung besitzt. Wir konnten aber vorläufig keinen Einfluß feststellen.

#### Butadien-oxyd (IV)

entsteht aus Butadien und Benzopersäure in Chloräthyl-Lösung wesentlich langsamer als Isopren-oxyd. Im Eisschrank dauert die Reaktion 3—4 Tage. Butadien-oxyd riecht sehr ähnlich dem Methyl-Homologen, siedet bei 66.5°/735 mm und zeigt mit verd. Schwefelsäure ebenfalls äußerst heftige Umlagerung, wobei ein frucht-artiger Geruch auftritt. Die entstehenden Produkte sind noch nicht näher untersucht.

Bemerkenswert ist das Ergebnis der Bestimmung der Molekularrefraktion der beiden Oxyde. Bei beiden tritt dieselbe deutliche Exaltation  $E\Sigma = 0.35$  auf. Der Alkylenoxyd-Ring an sich zeigt im Gegensatz zum Trimethylen-Ring nach K. v. Auwers merkwürdigerweise trotz seiner hohen Reaktionsfähigkeit keine Exaltation; auch wenn er zwischen einen Benzolkern und ein Carboxyl in Konjugation eingeschaltet ist, tritt keine nennenswerte Exaltation auf<sup>2)</sup>. Wir müssen in unserem Fall aber doch in der Konjugation des Oxydringes mit der aliphatischen Doppelbindung die Ursache der Exaltation sehen.

Die Untersuchung der beiden Oxyde und ihrer Umlagerungsprodukte wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Darstellung der Benzopersäure.

Unsere Arbeitsweise stellt eine Kombination derjenigen von J. Lévy und R. Lagrave<sup>3)</sup> mit derjenigen von H. Wieland und Fr. Bergel<sup>4)</sup> dar und wird im folgenden so genau beschrieben, daß Fehlschläge kaum mehr eintreten dürften: Man löst 20 g Benzoylperoxyd in 300 ccm trockenem Toluol und läßt unter mechanischem Rühren, Thermometer in der Flüssigkeit, bei —8° bis höchstens —5° im Lauf von 5—10 Min. eine vorher bereitete, gekühlte Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol zufließen. Dann läßt man Kühlung und Rührer noch 10 Min. auf die Mischung einwirken. Nun läßt man unter weiterem Kühlen und Rühren 400 ccm Eiswasser zufließen und führt dann die

<sup>2)</sup> K. v. Auwers, A. **415**, 100 [1917]. „Die Exaltationen sind ein wenig höher, als man sie in der Regel bei Monoderivaten des Benzols findet. Von einem wesentlichen Einfluß des Dreirings kann somit nicht die Rede sein. . . .“ Hrn. v. Auwers bin ich sehr dankbar für den Hinweis, daß eine Konjugation des Äthylenoxyd-Ringes mit einer dreifachen Bindung regelmäßig zur Exaltation führt; vergl. Lespieau, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1329; C. **1927**, II 553 und Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 657.

<sup>3)</sup> C. **1926**, I 1977.

<sup>4)</sup> A. **446**, 28 [1928].

Gesamtflüssigkeit in einen gekühlten Scheidetrichter über. Man entfernt die überstehende Toluol-Schicht und schüttelt die wäßrige Lösung 2-mal mit stark abgekühltem Äther aus. Dieses alles muß möglichst rasch und möglichst bei 0° ausgeführt werden. Endlich gibt man in den Scheidetrichter ca. 75 ccm gekühltes Chloroform, dann die ausgeätherte wäßrige Lösung und schließlich gefrorene verd. Schwefelsäure (5.6 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 90 ccm Wasser) und schüttelt die freiwerdende Benzopersäure sofort in das Chloroform. Man schüttelt dann nochmals mit 50 ccm Chloroform und trocknet die vereinigten Chloroform-Lösungen ca. 16 Stdn. mit entwässertem Natriumsulfat im Eisschrank. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Zimmer-Temperatur oder höchstens ganz schwachem Erwärmen abgetrieben. Die höchste Ausbeute beträgt 77% an aktivem Sauerstoff, bezogen auf das angewandte Benzoperoxyd. Die isolierte Benzopersäure war gewöhnlich 88—90-proz. Bei Anwendung der doppelten Mengen ist die Ausbeute statt 77% meist 70%, doch kann in diesem Fall für das Gelingen nicht garantiert werden. Im Eisschrank ist das Präparat der Benzopersäure 1 Woche unverändert haltbar.

## II. Isopren-oxyd (2-Methyl-butadien-1.2-oxyd).

Man löst die frisch in Substanz dargestellte trockne Benzopersäure (30 g) in ca. 150 ccm Chloräthyl, stellt in eine Kältemischung und läßt diese Lösung zu 10% mehr als der berechneten Menge Isopren (16 g), das frisch destilliert und mit 50 ccm Chloräthyl verdünnt wurde, aus einem Tropftrichter unter Umschütteln zufließen. Auch diese Isopren-Lösung muß vorher in einer Kältemischung gekühlt worden sein und wird während des Zufließens in der Kältemischung umgeschüttelt. Der Reaktionskolben und der Tropftrichter werden mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen. Wenn alle Benzopersäure zugegeben ist, schließt man den Kolben mit einem Bunsen-Ventil ab und läßt so lange im Eisschrank reagieren (ungefähr 24 Stdn.), bis keine Benzopersäure mehr mit Kaliumjodid nachzuweisen ist. Dann schüttelt man die Lösung mit dem Doppelten der berechneten Menge Natriumbicarbonat-Lösung (30 g in 100 ccm Wasser) in einem gekühlten Scheidetrichter so lange aus, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird. Man läßt nun die wäßrige Lösung ab und trocknet die Chloräthyl-Lösung über Nacht im Eisschrank mit entwässertem Natriumsulfat. Endlich filtriert man und destilliert das Lösungsmittel in einem mit Widmer-Fraktionsaufsatz versehenen Kolben ab. Nachdem noch etwas überschüssiges Isopren übergegangen ist, gibt man die Flüssigkeit in ein kleines, mit spiralem Fraktionieraufsatz versehenes Kölbchen und fängt den von 79—82° übergehenden Anteil getrennt auf. Bei der 2. Destillation ist der bei 81°/735 mm übergehende Anteil analysenrein. Rohausbeute: 50—60%; Reinausbeute: 30—40%. Der Geruch ist sehr scharf und charakteristisch und erinnert an Isopren. Die Verbindung ist mit Petroläther usw. mischbar; in Wasser ist sie schwer löslich und läßt sich daraus aussalzen.

Wie die Anlagerung von Chlorjod in Chloroform-Lösung zeigte, enthält die Verbindung noch eine Doppelbindung. 0.0931, 0.1370 g Sbst.: 0.2440, 0.3556 g CO<sub>2</sub>, 0.0830, 0.1176 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 71.38, H 9.59. Gef. C 71.48, 71.47, H 9.97, 9.61.

Chlorjod-Bestimmung: 0.0480, 0.1070 g Sbst. verbraucht. 0.1434, 0.3154 g J, entspr. 0.99, 0.98  $\frac{1}{100}$  pro C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O.

Molekularrefraktion:

Präparat I:  $d_4^{19} = 0.8615$ ;  $n_D^{19} = 1.41815$ ; M.-R.<sub>D</sub> C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O ber. 24.265, gef. 24.580; EM<sub>D</sub> = 0.31; EΣ<sub>D</sub> = 0.37.

Präparat II:  $d_4^{19} = 0.8617$ ;  $n_D^{19} = 1.41775$ ; M.-R.<sub>D</sub> gef. 24.560; EM<sub>D</sub> = 0.295; EΣ<sub>D</sub> = 0.35.

Umlagerung durch Säure: Mit verd. Schwefelsäure reagiert die Substanz sehr heftig unter Wärme-Entwicklung. Die dabei entstehenden Verbindungen bestehen zum Teil aus Tiglinaldehyd. Mit Eisessig oder verd. Salzsäure erhält man in weniger heftiger Reaktion, ebenfalls neben anderen Produkten, Tiglinaldehyd, der durch Semicarbazon und *p*-Nitrophenylhydrazon identifiziert wurde.

Versuch zur Darstellung von Tiglinaldehyd aus Isopren-oxyd mit verd. Salzsäure: In 100 ccm 3.5-proz. HCl wurden 5 g Isopren-oxyd langsam eintropfen lassen. Dann wurde kurze Zeit in ein Wasserbad von 70° gestellt, mit Soda neutralisiert und nach dem Sättigen mit Kochsalz die organische Flüssigkeit in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 2 g Rückstand, der z. Tl. zwischen 140—145° überdestillierte, also kein reiner Tiglinaldehyd war. Trotzdem gab diese Fraktion (0.7 g) mit *p*-Nitrophenylhydrazin 0.7 g Derivat vom Schmp. 181° des Tiglinaldehyd-Nitrophenylhydrazons. Mit Semicarbazid entstand analog das Semicarbazon des Tiglinaldehyds vom Schmp. 219° (unkorr.)<sup>5)</sup>. Beide Derivate wurden analysiert und durch Misch-Schmelzpunkt und Löslichkeit mit solchen aus Tiglinaldehyd identifiziert.

#### Analysen der Tiglinaldehyd-Derivate.

a) *p*-Nitrophenylhydrazon: Schmp. 181° (aus 50-proz. Alkohol). Alkohol und Aceton lösen sehr leicht, Äther leicht, Petroläther gar nicht. Färbt sich mit alkohol. Natronlauge weinrot.

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ . Ber. C 60.24, H 5.98, N 19.18. Gef. C 60.15, H 6.45, N 19.42.

b) Semicarbazon: Schmp. 219° (zuerst aus 50-, dann aus 96-proz. Alkohol).

$C_6H_{11}ON_3$ . Ber. C 51.02, H 7.86, N 29.78. Gef. C 50.21, H 8.04, N 30.03.

Polymeres Produkt: Bei der Darstellung des Isopren-oxyds entsteht in wechselnder Menge neben dem erwünschten Produkt ein höhersiedender Anteil, der ein Polymerisationsprodukt des Tiglinaldehyds oder des Isopren-oxyds oder beider zu sein scheint. In einem Falle entstanden neben 5 g Isopren-oxyd und 0.3 g Tiglinaldehyd 15 g Polymerisationsprodukt, wovon sich auch im Hochvakuum nur ein ganz geringer Anteil destillieren ließ, und das keine Aldehyd-Derivate gab. Das Produkt ist geruchlos, sirupartig, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure tritt Geruch nach Tiglinaldehyd auf. Neben der Polymerisation scheint auch, wie die Analysen zeigen, eine schwache Oxydation des Moleküls eingetreten zu sein. Brom wurde unter Bromwasserstoff-Entwicklung entfärbt. Die Chlorjod-Bestimmung deutete etwas über eine Doppelbindung pro  $C_{10}H_{16}O_2$  an.

Der geringe, im Hochvakuum übergedunstete Anteil (C 68.80, H 7.66) zeigte auch sirup-artige Konsistenz.

0.1332 g polymer. Stbst.: 0.3387 g  $CO_2$ , 0.0888 g  $H_2O$ .

$(C_8H_8O)_x$ . Ber. C 71.38, H 9.59. Gef. C 69.35, H 7.46.

Chlorjod-Bestimmung: 0.0752, 0.0687 g Stbst. verbraucht. 0.1358, 0.1142 g J, entspr. 0.6, 0.55 | pro  $C_8H_8O$ .

### III. Butadien-oxyd.

(Mitbearbeitet von Hrn. Dr. Karl Traulsen.)

Man löst die frisch in Substanz dargestellte Benzopersäure in einer Menge, die 25.5 g von 100% Gehalt entspricht, in ca. 100 ccm Chloräthyl,

<sup>5)</sup> Grignard u. Abelmann, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 643, geben 225° an. Wir konnten trotz wiederholter Umkrystallisation und selbst Sublimation (im Hochvakuum bei 120°) nicht über 219° hinauskommen.

stellt in eine Kältemischung von  $-15^{\circ}$  und bereitet in einem Rundkolben eine Lösung von ca. 10 % mehr als der berechneten Menge frisch destilliertem Butadien (i. g. 11 g) in 50 ccm Chloräthyl. Diese Lösung kühlt man in dem mit Chlorcalcium-Rohr und Tropftrichter versehenen Rundkolben auf  $-15^{\circ}$  ab und läßt dann die kalte Benzopersäure-Lösung langsam zufließen. Dann stellt man verschlossen in den Eisschrank. Nach ca. 3–4 Tagen ist keine Benzopersäure mehr nachzuweisen. Dann wird in einem gekühlten Scheidetrichter mit einer Lösung von ca. 30 g Natriumbicarbonat in 100 Wasser ausgeschüttelt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird. Dann trocknet man die Chloräthyl-Lösung über Nacht mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Filtrieren destilliert man das Lösungsmittel in einem mit Widmer-Fraktionieraufsatz versehenen Kolben ab. Es nimmt leider erhebliche Mengen Butadien-oxyd mit. Dann gibt man den Rückstand in ein kleines, ebenfalls mit spiraligem Fraktionieraufsatz versehenes Kölbchen und fraktioniert. Den zwischen  $65-66.5^{\circ}$  übergehenden Anteil (Roh-ausbeute 42 %) muß man noch 2-mal rektifizieren, wobei dann analysen-reines Butadien-monooxyd vom Sdp.<sub>735</sub>  $66.5^{\circ}$  erhalten wird. Die farblose Flüssigkeit riecht isoprenoxyd-artig. Mit verd. Schwefelsäure tritt auch hier explosions-artig Umlagerung ein. Der Geruch wird dann angenehm frucht-artig.

Wegen der Leichtflüchtigkeit und Leichtverbrennlichkeit der Verbindung wurden für die Analyse zwei Makro-verbrennungsrohre hintereinandergeschaltet. 0.0972 g Sbst. (1): 0.2382 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O. — 0.11669, 0.1083 g Sbst. (2): 0.2940, 0.02716 g CO<sub>2</sub>, 0.0940, 0.0863 g H<sub>2</sub>O. — 0.1356 g Sbst. (3): 0.3398 g CO<sub>2</sub>, 0.1086 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O. Ber. C 68.52,

H 8.64.

Gef. „ 68.39, 68.77, 68.40, 68.35, „ 8.73, 9.04, 8.92, 8.96.

Chlorjod-Bestimmung: 0.1274 g Sbst. verbraucht. 0.4392 g J, entspr. 0.95 pro C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O.

Molekularrefraktion: Frisch dargestellte Sbst. (3):  $d_4^{21.1} = 0.8712$ ;  $n_D^{21.1} = 1.40930$ ; C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O. Mol.-Refr. ber. 19.647, gef. 19.89; — EM<sub>D</sub> = 0.24; EΣ<sub>D</sub> = 0.35 (ist mit der Exaltation EΣ<sub>D</sub> des Isopren-oxyds identisch).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, sprechen wir für die Förderung dieser Arbeit durch Gewährung von Mitteln bzw. Materialien unseren verbindlichsten Dank aus.

## 66. J. Houben und Walter Fischer: Darstellung cyclischer Nitrile durch katalytischen Abbau, II. Mitteil.: Direkte Cyanierung von ringförmigen Kohlenwasserstoffen und Phenol-äthern.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. Januar 1933.)

Durch die von uns aufgefundene Methode der Kern-Kondensation ringförmiger Verbindungen mit Trichlor-acetonitril<sup>1)</sup> sind in der cyclischen Reihe direkte und sehr bequeme Wege zu 6 verschiedenen Körperklassen erschlossen worden, nämlich 1. zu der bis dahin noch unbekannt, sehr umsetzungsfähigen Klasse der Trichlormethyl-ketimino-verbindungen, 2. zu den entsprechenden Ketonen, 3. zu den zugehörigen

<sup>1)</sup> J. Houben u. Walter Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 313 [1929]; B. **63**, 2455 [1930].