

## 20. J. S. Salkind und Fr. B. Fundyler: Eine neue Synthese von Diacetylen-Derivaten.

(Eingegangen am 18. November 1935.)

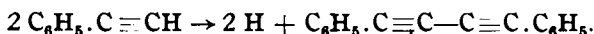
J. Newland, W. Calcott, F. Downing und A. Carter<sup>1)</sup> haben 1931 die Entdeckung gemacht, daß Acetylen in Gegenwart einer angesäuerten Lösung von Kupferchlorür und Ammoniumchlorid sich zu Vinyl-acetylen und Divinyl-acetylen kondensieren läßt. Man könnte erwarten, daß auch monosubstituierte Acetylene in derselben Weise unter Bildung von En-in-Derivaten nach Schema I oder II reagieren würden:



Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, haben wir das Verhalten von Phenyl-acetylen unter den von Newland angegebenen Bedingungen studiert. Es zeigte sich aber, daß die Reaktion in anderer Richtung, und zwar unter Bildung von Diphenyl-diacetylen, verläuft.

Erwärmt man Phenyl-acetylen mit einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung von Kupferchlorür und Ammoniumchlorid bis zum Sieden, so fängt schon nach 20—25 Min. die Abscheidung einer gelben Komplexverbindung an. Unsere Versuche zeigten, daß ein Überschuß an Kupferchlorür (bis etwa 5 Mol. auf 1 Mol. Phenyl-acetylen) notwendig ist; die Konzentration der Salzsäure darf 0.2% nicht überschreiten, da sonst immer mehr Chlor-styrol gebildet wird. Nach 5—6 Stdn. kommt, wie es scheint, die Reaktion zum Stillstand, obgleich immer noch unverändertes Phenyl-acetylen vorhanden ist. Die Komplexverbindung, der die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ,  $\text{CuCl}$  zukommt, wird beim Behandeln mit Äther sofort zersetzt. Nach Abdestillieren des Äthers und Abtreiben des unverändert gebliebenen Phenyl-acetylens mit Wasserdampf erhält man ein festes Produkt. Aus Methylalkohol krystallisiert es in schönen Nadeln, die bei 86—87° schmelzen; aus der Mutterlauge kann eine gelblich-braune, amorphe Substanz erhalten werden. Die Krystalle haben nicht nur den Schmelzpunkt des Diphenyl-diacetylens<sup>2)</sup>, sondern geben auch ein Pikrat, das bei 108° schmilzt, wie es Glaser für das Pikrat des Diphenyl-diacetylens<sup>3)</sup> angegeben hat. Die Mischproben bestätigten die Identität dieser Produkte. Daß unsere Krystalle zwei dreifache Bindungen enthalten, wurde auch durch Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr bewiesen: hierbei wurden sehr glatt 8 Atome Wasserstoff auf ein Molekül addiert, und es resultierte 1.4-Diphenyl-butan vom Schmp. 51—52<sup>04)</sup> (Mischprobe).

Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung:



Nun bleibt die Frage, wie der Wasserstoff verbraucht wird. Es findet nämlich keine Abscheidung von freiem Wasserstoffgas statt; auch konnten wir keine Bildung von metallischem Kupfer bemerken. Wir haben deshalb vermutet, daß der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff von einer ungesättigten organischen Verbindung verbraucht wird — vom Phenyl-acetylen oder einem Teil von Diphenyl-diacetylen oder auch von einem anderen Kon-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4197 [1931].

<sup>2)</sup> F. Straus, A. **342**, 223 [1905].

<sup>3)</sup> Glaser, A. **154**, 160.

<sup>4)</sup> Beilstein, V, 616.

densationsprodukt. In der Tat hat die Analyse des harzigen Produktes der Reaktion Zahlen ergeben, die der Formel  $C_{10}H_{14}$  am nächsten kommen; es liegt also ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vor, die jedenfalls mehr Wasserstoff als Phenyl-acetylen enthalten. Die Reaktion kann also als eine Kondensation mit Disproportionierung betrachtet werden, bei der ein Teil des Phenyl-acetylens das wasserstoff-ärmere Diphenyl-diacetylen, der andere Teil aber wasserstoffreichere Produkte bildet.

Die Reaktion ist auch auf andere Verbindungen des Typus  $R.C\equiv CH$  übertragbar. So konnte Frl. M. Aisikowitsch in unserem Laboratorium aus Methyl-2-butin-1-ol (2),  $CH_3.C(CH_3)(OH).C\equiv CH$ , und aus 1-Oxy-cyclohexyl-acetylen,  $C_6H_{10}(OH).C\equiv CH$ , die entsprechenden Diacetylen-Derivate in guter Ausbeute erhalten. Diese Arbeit, sowie die Versuche mit anderen Acetylen-Verbindungen, wird demnächst publiziert werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Diphenyl-diacetylen.

75 g Kupferchlorür, 120 g Ammoniumchlorid und 2 ccm Salzsäure ( $d=1.19$ ) werden in 320 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird in einem Kolben mit Rührer und Rückfluß-Kühler unter Durchleiten von Kohlendioxyd bis zum Sieden erwärmt. Dann werden 15 g Phenyl-acetylen zugetropft und das Gemisch weitere 5—6 Stdn. bis zum leichten Sieden erwärmt. Dann wird das Reaktionsgemisch, das sich in zwei Schichten — die obere besteht aus einer gelben Komplexverbindung, die untere aus der wäßrigen Lösung der Kupfersalze — geteilt hat, mit Äther behandelt, wobei der Komplex zerstört wird und die Reaktionsprodukte in den Äther gehen. Der Äther wird abdestilliert; der Rückstand liefert bei der Wasserdampf-Destillation etwa 9 g unverändertes Phenyl-acetylen (Sdp.  $142^\circ$ ). Im Destillationskolben bleibt eine bräunliche, feste Masse zurück, die beim Umlösen aus Methylalkohol Krystalle von Diphenyl-diacetylen (Ausbeute 51.8 d. Th. auf die verbrauchte Menge Phenyl-acetylen ber.) und ein gelblich-braunes, amorphes festes Produkt (Ausbeute 18.3% des verbrauchten Phenyl-acetylens) ergibt.

Nimmt man weniger Kupferchlorür, so sinkt die Ausbeute an Diphenyl-diacetylen rasch; so erhält man bei 3 Tln.  $CuCl$  auf 1 Tl. Phenyl-acetylen nur 13.8% d. Th. Wird die Konzentration der Salzsäure etwa auf 1% erhöht, resultiert Chlorstyrol in merklichen Mengen (3 g aus 10 g verbrauchten Phenyl-acetylen).

#### Hydrierung des Diphenyl-diacetylens.

2.0384 g Substanz wurden in 55 ccm Äther gelöst und in Gegenwart von 0.6142 g Platinmohr (nach Willstätter) bei  $21^\circ$  und 757 mm Druck hydriert. Die absorbierte Wasserstoff-Menge wurde nach je 5 Min. gemessen.

In der folgenden Tabelle bedeutet t die Zeit vom Anfang der Reaktion in Min., V das zur Zeit t absorbierte Wasserstoff-Volumen in ccm, %  $4H_2$  dasselbe Volumen in % der theoretischen Menge des Wasserstoffs (8 Atome auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffes) berechnet, K die Konstante der Reaktion, nach der Gleichung  $K = \% \frac{4H_2}{t}$  berechnet:

t .....	5	10	20	40	60	80	100	120	130	140	150
V .....	36	85	176.6	356.6	503.4	646.8	794.8	931.8	994.8	1005.4	1006.2
% $4H_2$ ....	3.6	8.5	17.7	35.7	56.3	64.7	79.5	93.1	99.4		
K .....	0.72	0.85	0.89	0.89	0.84	0.81	0.795	0.78.			

Es wurden also 8 Wasserstoffatome (ber. 995.4 ccm) und nicht 6 (ber. 746.5 ccm) addiert, das Molekül enthält mithin 2 dreifache Bindungen, nicht eine doppelte und eine dreifache. Die Reaktion scheint nach der nullten Ordnung zu verlaufen, wie die recht konstanten Größen von K beweisen.

Nach Abfiltrieren von Platin und Abdampfen des Äthers wurde 1.4-Diphenyl-butan (Schmp. 51—52°, Mischprobe) erhalten.

#### Untersuchung des harzigen Rückstandes.

Die gelblich-braune Substanz schmilzt, im Vakuum-Exsiccator getrocknet, bei 63—70°.

0.1830, 0.1660 g Sbst.: 0.6214, 0.5658 g CO<sub>2</sub>, 0.1231, 0.1073 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 95.01, H 4.99.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>. „ „ 93.15, „ 6.85.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>. „ „ 92.25, „ 7.75.

Gef. „ 92.61, 92.96, „ 7.50, 7.23.

0.1206 g Sbst. in 28.03 g Benzol: Δ = 0.10°.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>. Ber. Mol.-Gew. 206. Gef. Mol.-Gew. 219.5.

#### Komplexverbindung C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, CuCl.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die feste Schicht abgesaugt, gut ausgepreßt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Bräunliches Pulver. Das Kupfer wurde nach Lösen in Salpetersäure, Abfiltrieren der organischen Substanz und Nachwaschen mit verd. Salpetersäure, als CuO bestimmt, das Chlor nach Stepanoff.

0.4866 g Sbst.: 0.1288 g CuO. — 0.4280 g Sbst.: 12.3 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lösung (Chlor-Titer 0.003540); 0.1844 g Sbst.: 0.4306 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, CuCl. Ber. C 63.78, H 3.32, Cu 21.1, Cl 11.79.

Gef. „ 63.69, „ 3.98, „ 21.2, „ 10.1.

Leningrad, Laborat. für organ. Chemie d. Chem.-technolog. Institutes. 14. XI. 1935.

## 21. Karl Lauer und Masao Horio: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, I. Mittell.: Das Absorptions-Spektrum des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]  
(Eingegangen am 19. Oktober 1935.)

Daß das Lösungsmittel auf den Ablauf aller Arten von chemischen Reaktionen größten Einfluß hat, ist bekannt. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, die Ursachen dieser Beeinflussung allgemein festzulegen. Alle Versuche zur Aufstellung einer Theorie der Reaktionen, die in Lösung verlaufen, sind daher mit dem grundsätzlichen Mangel behaftet, daß bereits der Ausgangszustand, nämlich die Lösung der Reaktions-Teilnehmer, einer theoretisch einwandfreien Erfassung widersteht. Hierzu kommt noch, daß die Bestrahlung durch verschiedene Lichtarten Unsicherheit in theoretische Überlegungen hineinträgt. Es scheint daher angezeigt, die ganze Frage der Umsetzungen in Lösung eingehender als bisher zu studieren und hierbei alle Umstände zu berücksichtigen, die eine Rolle spielen können.

Wir haben bereits in früheren Arbeiten unabhängig voneinander darauf hingewiesen, daß die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bzw.