

24/321

Favorskaja, T. A.

Laboratorium für organische Chemie des chemischen Forschungs-  
instituts an der Leningrader Staatsuniversität

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER ISOMEREN UMWANDLUNGEN VON  
UNGESÄTTIGTEN HALOGENERIVATEN DER FETTREIHE

1. EINWIRKUNG VON SALZSÄURE AUF DIMETHYLACETYLENYLCARBINOL  
IM BEISEIN VON AMMONIUMCHLORID UND KUPFER(II) - BZW. KUPFER(I) -  
CHLORID

Deutsche Vollübersetzung aus:

Zurnal obščej chimii. Moskva, 9 (1939), Nr 5, S. 386 - 395.

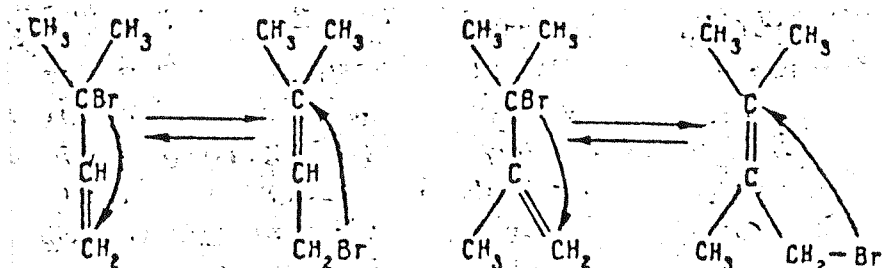
Russ.: ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ ЖИРНОГО РЯДА  
I. ДЕЙСТВИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕНИЛКАРБИНОЛ  
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ И ХЛОРНОЙ ИЛИ ПОЛУХЛОРИСТОЙ  
МЕДИ\*

Issledovanija v oblasti izomernych prevraščenij nepre-  
del'nych galoidoproizvodnych žirnogo rjada  
1. Dejstvie soljanoj kisloty na dimetilacetenilkarbinol  
v prisutstvii chloristogo ammiona i chlornoj ili polu-  
chloristoj medi

$\text{-Me}_2\text{C(OH)C:CH}$  (I) and HCl react at room temp. when shaken for  $\frac{1}{2}$  hr. with a mixt. of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{CuCl}_2$  or  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  to give 63% 3-chloro-3-methyl-1-butyne (II), b.  $74-6^\circ$ . When II is heated with  $\text{CaCO}_3$ , I is regenerated. As by-products in the formation of II are found small amts. of 3-methyl-1-chloro-1,2-butadiene (III), b.  $101-4^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0.9515,  $d_3^{20}$  0.9531,  $d_2^0$  0.9737,  $n_D^{20}$  1.46697, M. R. calcd., 29.01, M. R. found, 29.89;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2$ , b.  $31-1.5^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1.0939;  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ , b.  $132-4^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1.0999; and a solid m.  $60-2^\circ$ . If I and HCl are shaken for 4 hrs. with the  $\text{NH}_4\text{Cl-Cu}_2\text{Cl}_2$  mixt., or if II is allowed to stand 18 days with the same catalyst, 40-65% III is formed. When III is allowed to stand for several days with the  $\text{NH}_4\text{Cl-Cu}_2\text{Cl}_2$  mixt., it is converted into 2-methyl-4-chloro-1,3-butadiene (IV), b.  $97.5-8^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0.9543,  $d_3^{20}$  0.9574,  $d_2^0$  0.9760,  $n_D$  1.47189, M. R. calcd., 29.01, M. R. found, 30.00. Of the 4 acids formed when IV reacts with maleic anhydride without a solvent, only those m.  $210-11^\circ$  and  $352-3^\circ$  are formed when solvents are used. The reactions are considered as examples of 2 new types of rearrangements, the acetylene-allene and the allene-diene rearrangements.  
H. M. Leicester

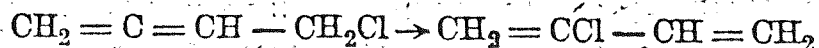
Übersetzungsstelle  
der Universitätsbibliothek Stuttgart

Isomere Umwandlungen der ungesättigten Halogenderivate der Zusammensetzung  $C_nH_{2n-1}X$  wurden erstmals von Claisen /1/ mit dem Namen "Allylumgruppierungen" beschrieben. Sie finden dann statt, wenn sich das Halogen in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung befindet, z.B.



Mit ihnen einher geht ein Überspringen des Halogens in  $\beta$ -Stellung unter Verschiebung der Doppelbindung. Diese Verbindungen erhält man gewöhnlich durch Anlagerung von Halogenwasserstoffen an 1,2-Diene. Die Isomerisation ist normalerweise reversibel.

In einigen Halogenderivaten der Zusammensetzung  $C_nH_{2n-3}X$  finden wir die von Carothers /2/ entdeckte Isomerisation von 4-Chlorbutadien-1,2 in Chlorpren-2-Chlorbutadien-1,3:



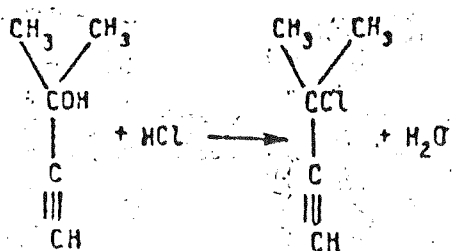
Die Reaktion verläuft bei Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Vinylacetylen im Beisein von Kupfer(I)-Chlorid und Ammoniumchlorid. Bei Einwirkung von Salzsäure auf Vinylacetylen substituente hat Carothers /3/ keine isomeren Umwandlungen feststellen können. Es kam direkt zu einer Anlagerung von HCl an der Dreifachbindung mit dem Ergebnis Chlorprensubstituenten.

Wählt man Acetylenalkohol-Dimethylacetylenylcarbinol als Ausgangsstoff, ist interessant festzustellen, welche Verbindungen bei Einwirkung von Salzsäure unter Carothers Bedingungen entstehen. Kommt es zur HCl-Anlagerung an die Dreifachbindung und zur Gewinnung von Chloralkohol oder kommt es zur Bildung von Chlorhydrin des Dimethylacetylenylcarbinols?

---

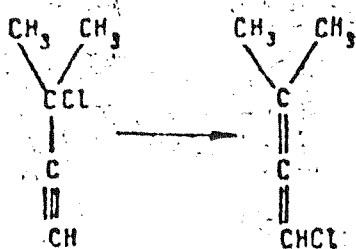
Eine Vorabmitteilung dieser Arbeit wurde auf der Sitzung der Leningrader Abteilung der Chemischen Allunions-Gesellschaft im Februar 1935 gegeben und in den Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris, 200 (1935), S. 839 - 840 abgedruckt: Favorskij, Al., Favorskaja, Tatiana: Transposition moléculaire acétylène-diène graduelle des halogènehydrines; siehe auch: CA 29:3651.4.

Es ergab sich, daß wichtigstes Reaktionsprodukt Chlorid mit Siedepunkt  $74 - 76^{\circ}$  ist, wenn ein Gemisch aus Alkohol, Salzsäure und Katalysatoren ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) bei normaler Temperatur kurz (1 h, 1,5 h) gerührt wird. Dieses Chlorid ergibt mit Ammoniaklösung von Silberoxid ein weißes Sediment, beim Wässern im Beisein von Kreide ergibt es umgekehrt das ursprüngliche Carbinol beinahe ohne Beimischungen irgendwelcher anderer Produkte. Auf dieser Grundlage muß man dem Chlorhydrin des Dimethylacetylenylcarbinols folgende Struktur zuschreiben:



Rührt man das Reaktionsgemisch längere Zeit ( $3 \frac{1}{2} - 4$  h), dann ist wichtigstes Reaktionsprodukt ein Chlorid mit Siedepunkt  $101 - 104^{\circ}$ , das keine Reaktion auf Acetylenwasserstoff zeigt und mit Maleinsäureanhydrid nicht kondensiert. Es ergibt bei Oxidation mit neutraler  $\text{KMnO}_4$ -Lösung Aceton und 2-Hydroxyisobuttersäure, und beim Wässern im Beisein von Kreide ergibt es teilweise umgekehrt das ursprüngliche Dimethylacetylenylcarbinol, teilweise erfährt es auch andere Umwandlungen.

Diesem Chlorid muß folgende Struktur des Allenchlorids zugeschrieben werden:



Diese Angaben zeigen, daß das in der ersten Reaktionsphase entstehende Chlorhydrin des Dimethylacetylenylcarbinols unter Katalysatoreinfluß in Allenchlorid isomerisiert wird. Diese Isomerisation wurde in einem speziell durchgeführten Versuch

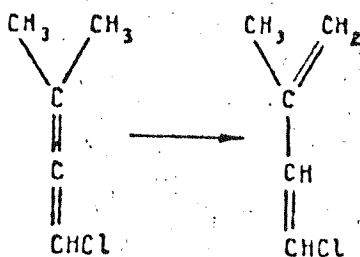
bestätigt: das vorab gewonnene Acetylenchlorid ließen wir mit Kupfer(I)-chlorid und Ammoniumchlorid reagieren, infolgedessen wandelte es sich in Allenchlorid um.

Acetylenchlorid erhält man auch bei Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylacetylenylcarbinol im Beisein von Kupfer(II)-chlorid und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , doch kommt es unter diesen Bedingungen im Allenchlorid kaum zur Isomerisation. Man gewinnt es auch durch einfache Wechselwirkung von Dimethylacetylenylcarbinol und Salzsäure ohne Katalysatoren.

Bei Dauermischung des Dimethylacetylenylcarbinols mit Salzsäure im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden als Nebenprodukte Dichlorid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$  und Dimer der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$  gewonnen. Diese beiden Produkte wurden bislang nicht näher untersucht.

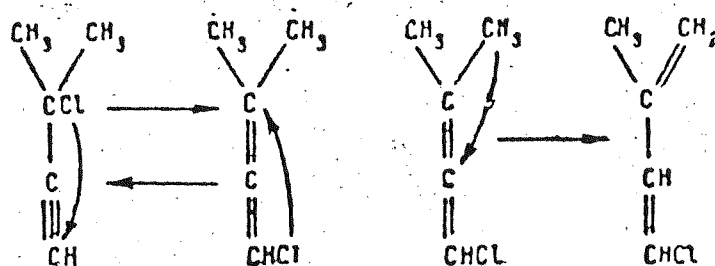
Unter den Reaktionsbedingungen Carothers erfährt das Allenchlorid offensichtlich keine isomeren Umwandlungen. Längeres Mischen und auch Erwärmung führen zu starker Verharzung des Reaktionsgemisches und zu Verringerung der Chloridausbeute.

Läßt man das vorab gewonnene Allenchlorid mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reagieren, dann wandelt es sich allmählich in Chlorid mit Siedepunkt  $97,5 - 98^\circ$  um, das energetisch mit Maleinsäureanhydrid reagiert, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt sowie zwei zweiwertige und zwei vierwertige Säuren gebildet werden. Auf dieser Grundlage muß man ihm die Struktur des 1,3-Dienderivats zuschreiben:



Unter Einfluß des Katalysators  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kommt es somit zu stufenweisen Umgruppierungen der Chloride, die man als

"Acetylen-Allen"- oder "Allen-Dien"-Umgruppierungen bezeichnen kann. Sie werden begleitet von einer Verschiebung in  $\beta$ -Stellung des Halogenatoms im ersten Fall, im zweiten Fall des Wasserstoffatoms:



Die erste Umgruppierung ist reversibel, da das Allenchlorid bei Einwirkung von Wasser und Kreide den ursprünglichen Acetylenalkohol ergibt. Sie ist somit analog zu den Claisen-Umgruppierungen.

Die Allen-Dien-Umgruppierung ist deshalb irreversibel, weil auch die von Carothers beobachtete Allen-Dien-Umgruppierung des 4-Chlor-Butadien-1,2 in Chloropren irreversibel ist:



In beiden Fällen wird die wenig beständige Allenbindung in die beständigere 1,3-Dien-Konfiguration umgewandelt. Die Dien-Derivate sind somit Endprodukt der beobachteten stufenweisen Umgruppierung.

### Experimenteller Teil

#### Gewinnung von Acetylenchlorid, 3-Chlor-3-Methyl-Butin-1

1. Erzeugung im Beisein von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 200 g Dimethylacetylenylcarbinol mit Siedepunkt  $101 - 102^\circ$ , gewonnen aus Aceton und Acetylen im Beisein von pulverförmigem Ätzkali in ätherischer Lösung nach A.E. Favorskijs Verfahren /4/, wurden bei normaler Temperatur 4 h lang mit 500 ml Salzsäure spez.Gew. 1,19, 50 g  $\text{CuCl}_2$  und 25 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischt. Nach Abschluß der

Reaktion wurde das dunkle Reaktionsgemisch etwas mit Wasser verdünnt, die dunklere Oberschicht wurde von der wässrigen Lösung entfernt und mit Pottasche zum Trocknen gegeben.

Das gewonnene Produkt wurde mehrmals fraktionierter Destillation unterzogen, anfangs bei 200 mm, danach bei normalem Druck. Im Ergebnis wurden zwei Substanzen mit Siedepunkt  $74 - 76^{\circ}$  bei 54 g und  $101 - 104^{\circ}$  bei 7,5 g ermittelt. Außerdem wurden Zwischenfraktionen und eine beträchtliche Menge Harz im Rückstand ausgefällt.

Die Substanz mit dem Siedepunkt  $74 - 76^{\circ}$  ist farblos, riecht relativ angenehm und ergibt mit Ammoniaklösung von Silberoxid ein weißes Sediment. Mit dem Kupfer-Reagens nach Houben gibt es kein Sediment, da Dimethylacetylenylcarbinol selbst kein Sediment ergibt.

Analyse der Substanz mit Siedepunkt  $74 - 76^{\circ}$ :

0,1011 g Subst.: 0,2177 g  $\text{CO}_2$ ; 0,0633 g  $\text{H}_2\text{O}$

0,1407 g Subst.: 0,3021 g  $\text{CO}_2$ ; 0,0875 g  $\text{H}_2\text{O}$

0,1313 g Subst.: 0,1848 g AgCl

0,1753 g Subst.: 0,2460 g AgCl

Ermittelt %: C 58,72; 58,54; H 7,09; 6,96;  
Cl 34,76; 34,68;  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$

Errechnet %: C 58,56; H 6,89; Cl 34,61

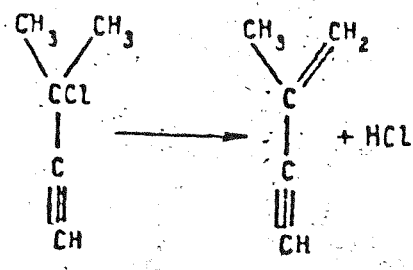
Spez.Gew.:  $d_4^{20}$  0,9061;  $d_{20}^{20}$  0,9076;  $d_0^0$  0,9282

$n_D^{20}$  1,41783  $M_{R_x}$  ermittelt: 28,49

$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$   $M_{R_x}$  errechnet: 27,95.

Dieses Chlorid wurde verseift: 15 g Chlorid wurden mit 250 ml Wasser und 25 g  $\text{CaCO}_3$  bei  $80 - 90^{\circ}$  Wärme 6 h lang gemischt. Das gesamte Chlorid ging dabei in die Lösung über. Der Kupfer-Restüberschuß wurde abfiltriert. Aus der wässrigen Lösung wurde mit Äther extrahiert, dieser Extrakt mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand bei normalem Druck destilliert, gewonnen wurden 7,7 g Substanz mit Siedetemperatur  $101 - 102^{\circ}$ , nichthalogenhaltig, nach Dimethylacetylenylcarbinol riechend, mit leuchtend weißem Sediment in

Verbindung mit Silberoxid-Ammoniaklösung. Die Carbinol-Ausbeute von 7,7 g macht etwa 63 % des theoretischen Wertes aus. Der destillierte Äther ergibt ein geringes orangefarbiges Sediment mit dem Kupfer-Reagens, was auf das Vorhandensein von Isopropenylacetylen in den Reaktionsprodukten hinweist. Mit dem Kupfer-Reagens ergibt dies das charakteristische rötlich-orangefarbige Sediment:



Hauptreaktionsprodukt des Dimethylacetylenylcarbinols mit Salzsäure im Beisein von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist somit 3-Methyl-3-chlorbutin-1. Es kommt zu einer Substitution von Hydroxyl auf Chlor, die Dreifachbindung bleibt unberührt.

2. Erzeugung im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dasselbe Chlorid erhält man auch bei Wechselwirkung von Dimethylacetylenylcarbinol mit Salzsäure im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wenn das Reaktionsgemisch kurze Zeit Berührung hat mit einem Katalysator.

150 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und 75 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden in einem Ballon mit Rührer gemischt. Hierzu wurden 2 l Salzsäure spez.Gew. 1,19 gegeben. Die Lösung war dunkelbraun, das Salzsediment auf dem Ballonboden war kaum zu erkennen.

Über 40 min lang wurden unter kräftigem Mischen 800 g Dimethylacetylenylcarbinol zugegossen. Je nach Zugabe des Carbinols hellte sich die Lösung allmählich auf, bis sie blaßgelb war, gut zu sehen war das Salzsediment. Bei Unterbrechen des Vermischens setzte sich das Sediment langsam am Boden ab. Offensichtlich verbindet sich  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit Dimethylacetylenylcarbinol in Form einer derartigen komplexen Verbindung, wie es sie auch mit Acetylen selbst ergibt /5/. Es wurde noch 1/2 h weiter gemischt. Die Lösung wurde allmählich dunkler, obenauf schwamm

eine beträchtliche wasserunlösliche Schicht. Der Rührer wurde abgestellt, das Sediment setzte sich wesentlich schneller ab. Die obere Schicht wurde entfernt (630 g), mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zum Trocknen gebracht. Die wässrige Schicht wurde ins Reaktionsgefäß zurückgegossen, die Vermischung wurde noch 3 h fortgesetzt. Nachdem die ganze Flüssigkeit dunkel und mit Wasser verdünnt war, wurde die obere Schicht entfernt (206 g) und mit  $\text{CaCl}_2$  zum Trocknen gebracht.

Die beiden abgesonderten Schichten wurden zuerst bei normalem Druck destilliert und abschließend im Vakuum. Aufgrund der mehrfachen Fraktionierungen wurden folgende Fraktionen gewonnen:

- 1) bis  $74^\circ$  37 g;
- 2)  $74 - 76^\circ$  375 g;
- 3)  $76 - 101^\circ$  82 g;
- 4)  $101 - 104^\circ$  48 g;
- 5)  $46 - 53^\circ$  bei 35 mm 29 g;
- 6)  $53 - 55^\circ$  bei 35 mm 60 g;
- 7)  $55 - 132^\circ$  bei 32 mm 7,5 g;
- 8)  $132 - 134^\circ$  bei 32 mm 18,5 g;
- 9)  $134 - 139^\circ$  bei 32 mm 3 g.

Die 2. und 4. Fraktion sind mit den Chloriden identisch, die aus Dimethylacetylenylcarbinol im Beisein von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gewonnen wurden.

Die 6. Fraktion, Siedepunkt  $53 - 55^\circ$  bei 35 mm, die beim Stehen schnell dunkel wird, wurde nochmals bei 15 mm destilliert, Siedepunkt  $32,5 - 34,5^\circ$ .

Spez. Gew.  $d_{20}^{20}$  1,0755.

Ermittelt	‰: C 47,21; H 6,31; Cl 47,44; $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$
Errechnet	‰: C 43,30; H 5,75; Cl 51,04.

Offensichtlich ist dem Dichlorid Monochlorid beigemischt. Das erzeugte Produkt wurde noch 3 mal destilliert und gewonnen wurde eine Substanz mit dem Siedepunkt  $31 - 31,5^\circ$  bei 6 mm;  $d_{20}^{20}$  1,0939; ‰ Cl 48,01.



Die 8. Fraktion, Siedepunkt  $132 - 134^{\circ}$  bei 32 mm, ist ein hellgelbes, ausreichend dickflüssiges Fett mit Harzgeruch.

Spez. Gew.  $d_{20}^{20}$  1,0999  
0,1454 g Subst.: 0,3131 g  $\text{CO}_2$ ; 0,0923 g  $\text{H}_2\text{O}$   
0,1192 g Subst.: 0,1638 g AgCl  
Ermittelt %: C 58,80; H 7,11; Cl 34,23.  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$ .  
Errechnet %: C 58,56; H 6,89; Cl 34,61  
0,2134 g Subst.: 14,1137 g Benzol;  $t = 0,330^{\circ}$   
Ermittelt %: M 224.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ .  
Errechnet %: M 205.

Die 9. Fraktion, Siedepunkt  $134 - 139^{\circ}$  bei 32 mm, ist ein dickflüssiges Fett, das sich im Aussehen nur wenig von der 8. Fraktion unterscheidet. Beim Stehen sondern sich in ihm Kristalle in Form von großen, schönen rautenförmigen Plättchen ab. Diese Kristalle wurden aus Alkohol rekristallisiert. Die aus der Lösung ausgefallten Kristalle waren mit einer dickflüssigen, sehr klebrigen Masse, ähnlich dem Honig oder russischer Butter, vermischt. Das Fett-Kristalle-Gemisch wurde beim Erwärmen erneut mit Alkohol behandelt. Das Fett löste sich im Alkohol nicht auf. Die Alkohollösung wurde vorsichtig abgegossen, aus ihr wurden gut ausgebildete Kristalle mit Schmelzpunkt  $60 - 62^{\circ}$  ausgefällt. Die Kristalle wurden im Wägegglas in den Trockenschrank gegeben. Allmählich begannen sie zu schmelzen und nach einem Monat hatten sie sich in ein dickflüssiges klebriges Fett verwandelt.

Die Untersuchung des Dichlorids mit Siedepunkt  $31 - 31,5^{\circ}$  bei 6 mm, des Dimers mit Siedepunkt  $132 - 134^{\circ}$  bei 32 mm und der Kristalle mit Schmelzpunkt  $60 - 62^{\circ}$  wurde fortgesetzt.

Das Chlorid mit Siedepunkt  $101 - 104^{\circ}$ , das sowohl im Beisein von  $\text{CuCl}_2$  als auch im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gewonnen wurde, zeigt keine Reaktion auf Acetylenwasserstoff, kondensiert nicht mit Maleinsäureanhydrid, wird beim Stehen sehr schnell dunkel, die farblose Destillationsflüssigkeit wird zum Abschluß des Destillierens bereits im Auffangbehälter wieder gelb. Der Geruch ist wesentlich beißender als bei Acetylenchlorid.

0,1078 g Subst.: 0,2320 g CO<sub>2</sub>; 0,0682 g H<sub>2</sub>O  
0,1184 g Subst.: 0,2551 g CO<sub>2</sub>; 0,0692 g H<sub>2</sub>O  
0,1629 g Subst.: 0,2289 g AgCl  
Ermittelt %: C 58,70; 58,76; H 7,08; 6,98;  
Cl 34,56; 34,73. C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Cl  
Errechnet %: C 58,56; H 6,89; Cl 34,61  
d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9515; d<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9531; d<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,9737  
n<sub>α</sub><sup>20</sup> 1,46697. Ermittelt: MR<sub>α</sub> 29,89  
C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub> ≡. Errechnet: MR<sub>α</sub> 29,01.

Zum Nachweis der Chlorid-Struktur wurde KMnO<sub>4</sub> oxidiert, wobei Aceton und 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure gewonnen wurden. Das Aceton wurde in 2,4-Dinitrophenylhydrazon in Form von goldfarbigen feinen Nadelchen mit Schmelzpunkt 123 - 124° aus Alkohol umgewandelt. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazon gab es beim genannten Aceton keine Depression.

0,1160 g Subst.: 23,8 ml N<sub>2</sub> (17°, 759 mm)  
Ermittelt %: N 23,51. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>  
Errechnet %: N 23,52.

Die 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure, aus Benzol rekristallisiert, wurde bei 79 - 80° geschmolzen (enthält Halogen-Spuren).

0,1090 g Subst.: 0,1860 g CO<sub>2</sub>; 0,0802 g H<sub>2</sub>O  
Ermittelt %: C 46,53; H 7,76. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>  
Errechnet %: C 46,15; H 7,67.

Das Ausbleiben der Reaktion mit dem Silberreagens, die Unfähigkeit zur Kondensation mit Maleinsäureanhydrid und die Ergebnisse der Oxidation sprechen dafür, daß das Chlorid mit dem Siedepunkt 101 - 104° die Struktur des Allenchlorids besitzt.

In den beiden genannten Versuchen wurde Allenchlorid als Nebenprodukt gewonnen. Hauptreaktionsprodukt war Acetylenchlorid mit dem Siedepunkt 74 - 76°. Man kann die Reaktion aber auch so durchführen, daß Hauptreaktionsprodukt das Chlorid mit Siedepunkt 101 - 104° ist, und zwar folgendermaßen: mischt man das Gemisch aus Salzsäure, Dimethylacetylenylcarbinol, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und

$\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht nur 1 h, sondern 3 - 4 h länger, dann ist das Chlorid mit Siedepunkt  $101 - 104^\circ$  Hauptreaktionsprodukt.

Gewinnung von Allenchlorid, 3-Methyl-1-Chlor-Butadien-1,2

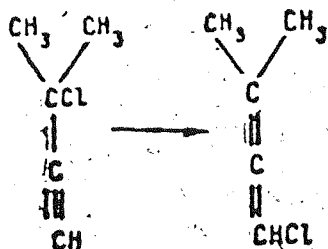
Zur Erzeugung von Allenchlorid wurde eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt. Die Chloridausbeuten schwankten zwischen 45 - 65 %. Ich nenne einen Versuch.

30 g Dimethylacetylenylcarbinol wurden 4 h lang mit 90 ml Salzsäure spez. Gew. 1,19, 9 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und 4,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischt.

Die abgeschiedene obere Schicht von 33 g wurde entfernt, mit Wasser gewaschen und mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zum Trocknen gegeben. Das getrocknete Produkt wurde bei 200 mm destilliert. Folgende Fraktionen wurden gewonnen:

I	30 - $62^\circ$	0,5 g
II	61 - $67^\circ$	25 g
III	67 - $82^\circ$	1,57 g
Rückstand im Kolben		2,6 g.

Die Chloridausbeute betrug 65 %. Das bei normalem Druck destillierte Chlorid siedete bei  $101 - 104^\circ$  und hatte alle Eigenschaften desjenigen Chlorids, das in den ersten beiden Versuchen gewonnen worden war. Acetylenchlorid bildet sich unter diesen Bedingungen überhaupt nicht, weil an niedrigsiedender Fraktion hier insgesamt nur 0,5 g gewonnen wurden. Die genannten Versuche zeigen, daß das im ersten Stadium entstehende Acetylenchlorid bei längerer Berührung mit dem Katalysator in Allenchlorid isomerisiert wird:



Um diese Stellung zu verifizieren, wurden 6 g Chlorid mit Siedepunkt  $74 - 76^{\circ}$  in ein Prüfglas gegossen, in dem sich 1 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und 0,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  befanden. Die Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach zwei Tagen beginnt die stehende Flüssigkeit gelb zu werden, danach braun. Nach 18 Tagen wurde der Katalysator aus der Flüssigkeit gefiltert, die Flüssigkeit wurde bei normalem Druck destilliert. Die gewonnenen Fraktionen sind:  $77 - 101^{\circ}$  2,8 g,  $101 - 104^{\circ}$  2,3 g, Rückstand 0,5 g. Zum Abschluß der Destillation waren die Wände des Destillationskolbens von einem grau-grünen Sediment  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  überzogen, das in Wasser nicht löslich ist, in konzentriertem  $\text{HCl}$  hingegen vollständig gelöst wird. Somit erwiesen sich nach 18 Tagen 40 % des Acetylenchlorids als isomerisiert in Allenchlorid.

Wie bereits gesagt, reagiert Allenchlorid nicht mit Maleinsäureanhydrid. Läßt man das vorab gewonnene Allenchlorid jedoch im Beisein von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  stehen, dann reagiert, wie sich zeigt, das stehende Chlorid nach einigen Tagen mit Maleinsäureanhydrid, wenn auch nur langsam.

Je länger das Chlorid und ein Katalysator zusammen sind, um so schneller und vollständiger verläuft die Reaktion mit dem Maleinsäureanhydrid. Chlorid, das 1 1/2 Monate auf  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ruht, reagiert augenblicklich mit Maleinsäureanhydrid unter starken Erwärmungen. Der gesamte Probenglasinhalt wird fest. Das so gewonnene Chlorid siedet etwas niedriger als das Allenchlorid ( $97,5 - 98^{\circ}$ ) und hat einen weniger beißenden Geruch. Es besitzt auch ein größeres spezifisches Gewicht als Allenchlorid:

$$\begin{aligned} d_4^{20} & 0,9543; \quad d_{20}^{20} & 0,9574; \quad d_0^0 & 0,9760 \\ n_{\alpha}^{20} & 1,47189. \quad \text{Ermittelt: } MR_{\alpha} & 30,00. \quad \text{C}_5\text{H}_7\text{Cl} & 2 \frac{1}{2}. \\ & & \text{Errechnet: } MR_{\alpha} & 29,01. \end{aligned}$$

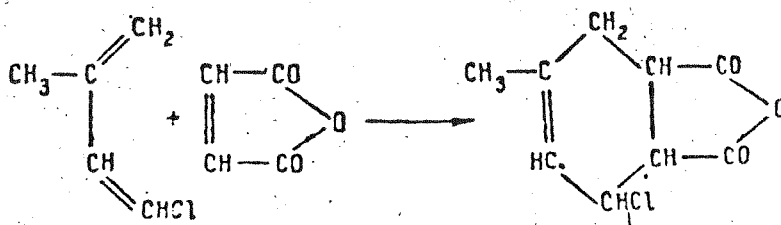
Dieses Chlorid reagiert weder mit dem Kupfer- noch mit dem Silberreagens.

0,1923 g Subst.: 0,4108 g CO<sub>2</sub>; 0,1193 g H<sub>2</sub>O  
 0,1089 g Subst.: 0,2331 g CO<sub>2</sub>; 0,0691 g H<sub>2</sub>O  
 0,1428 g Subst.: 0,2005 g AgCl  
 0,1916 g Subst.: 0,2680 g AgCl  
 Ermittelt    %: C 58,26; 58,37; H 6,94; 7,12;  
                   Cl 34,73; 34,53.    C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Cl.  
 Errechnet    %: C 58,56; H 6,89; Cl 34,61.

Das Vermögen des Chlorids mit Siedepunkt 97,5 - 98° zu leichter Reaktion mit Maleinsäureanhydrid weist darauf hin, daß dieses Chlorid die Struktur der 1,3-Dien-Verbindung besitzt.

Kondensation von Dienchlorid mit Maleinsäureanhydrid

Als Ergebnis der Reaktion von Dienchlorid mit Maleinsäureanhydrid sollte man eigentlich Anhydrid von 5-Methyl-3-Chlor der Tetrahydrophthalsäure-(1,2) gewinnen.



Aber es zeigte sich, daß, wenn man die theoretischen Mengen Chlorid und Maleinsäureanhydrid (Chlorid 3,1 g, Anhydrid 3 g) im Wasserbad mit Rückflußkühler erwärmt, dann die Flüssigkeit bei 52° Badtemperatur siedet, die Reaktion danach von selbst ohne weiteres Erwärmen vonstatten geht, die Flüssigkeit etwa 2 min siedet, dann aus dem offenen oberen Ende des Kühlers ein weißer Wasserstoffchlorid-Rauch aufsteigt und alles in einer dunklen grünlichen Masse erstarrt.

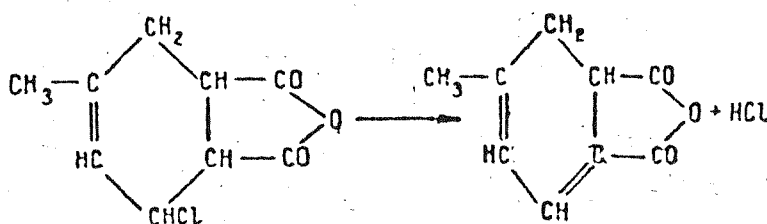
Somit wird deutlich, daß die Reaktion von einer Ausscheidung von gasförmigem Chlorwasserstoff begleitet wird. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser mittels Rückflußkühler zum Sieden gebracht, wobei dieser Vorgang mehrmals wiederholt werden mußte, bis schließlich das gesamte Sediment gelöst war. Die gewonnenen

Lösungen wurden zuerst im Wasserbad verdampft, danach auf Schwefelsäure in den Vakuumexsikkator verbracht. Mittels Feinkristallisierung der Lösungen gelang die Abscheidung von vier Säuren.

1. Säure mit Schmelzpunkt 210 - 211° (aus Alkohol), ihr Anhydrid ist am leichtesten wasserlöslich. Die Säure selbst ist relativ schwer wasserlöslich, da sie leichter als alle übrigen Säuren in Form von kleinen gelblichen Schuppen, die an erstarrte russische Butter erinnern, aus der Lösung ausscheidet. Der nichtkristallisierte Teil enthält immer ein Halogen, nach mehreren Kristallisationen aus Alkohol stellt es sich dar als weißes Pulver, das kein Halogen enthält. Bestimmt ist das Neutralisationsäquivalent 94, berechnet für die ungesättigte Säure  $C_9H_{10}O_4$  ist es 91. Die durch Titrationslösung NaOH neutralisierte Säure wurde mit  $AgNO_3$ -Überschuß in wässriger Lösung behandelt. Das Silbersalz-Sediment fällt zuerst in Flockenform aus, beim Stehen setzt es sich in Pulverform ab. Gefiltert dunkelt es etwas nach. Das gewonnene Salz wurde mit CuO im Rohr abgebrannt.

0,0767 g Subst.: 0,0766 g  $CO_2$ ; 0,0153 g  $H_2O$ ;  
 0,0421 g Ag.  
 Ermittelt     %: C 27,36; H 2,23; Ag 54,49.      $C_9H_8O_4Ag_2$ .  
 Errechnet     %: C 27,27; H 2,02; Ag 54,54.

Somit ist die Säure mit Schmelzpunkt 210 - 211° zweibasig, ungesättigt, nichthalogenhaltig. Sie kann sich infolge HCl-Ausscheidung aus dem entstehenden Anhydrid der 3-Chlor-5-Methyl-Tetrahydrophthalsäure-1,2 bilden:



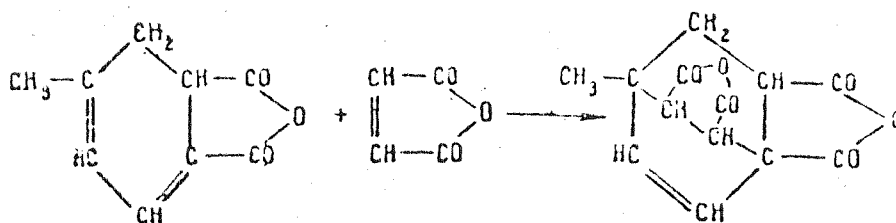
2. Die Säure ist gut wasserlöslich und fällt bei starkem Eindicken der Säuren, aus denen die Säure mit Schmelzpunkt 210 - 211° ausfiel, ebenfalls aus. Ihr Anhydrid reagiert mit Wasser

schwerer als das Anhydrid der 1. Säure. Der Schmelzpunkt aus Wasser ist 352 - 353<sup>o</sup>. Sie kristallisiert aus Wasser in Form von kleinen glänzenden Schuppen oder Plättchen, die bisweilen die Form von sechseckigen Täfelchen haben, und ist nicht halogenhaltig. Das Neutralisationsäquivalent ist 90. Das Silbersalz-Sediment ist flockig, beim Stehen wird es nicht dunkler. Das Silbersalz wurde mit CuO im Rohr abgebrannt.

0,1567 g Subst.: 0,1206 g CO<sub>2</sub>; 0,0269 g H<sub>2</sub>O;  
 0,0915 g Ag.  
 Ermittelt %: C 21,04; H 1,92; Ag 58,65. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>Ag<sub>4</sub>.  
 Errechnet %: C 21,50; H 1,39; Ag 59,47.

Das Neutralisationsäquivalent 90 gibt an, daß die Säure mit vier Wassermolekülen kristallisiert (74 + 18 = 92).

Die 2. Säure ist somit vierbasig bizyklisch, gewonnen infolge Anlagerung der Maleinsäureanhydridpartikel an die entstandene ungesättigte zweibasige Säure, in der zwei Doppelbindungen konjugiert sind:



3. Beim Dauerkochen des Anhydrids mit Wasser, das nach seinem Abgießen in mehreren Portionen wässriger Lösungen ungelöst geblieben ist, bildet sich eine Säure, die ziemlich schwer in Wasser löslich ist. Sie kristallisiert aus Wasser in Form von feinen prismen- oder nadelförmigen Kristallen mit Schmelzpunkt 239 - 241<sup>o</sup>. Das Neutralisationsäquivalent ist 108,8. Es wurde ein Silbersalz gewonnen, ein gallertartiges, voluminöses Sediment, das im Exsiccator auch nach Tagen noch nicht trocken war. Es wurde im Trockenschrank bei 110<sup>o</sup> getrocknet, an der Oberfläche dunkelte es etwas nach. Es wurde mit CuO im Rohr abgebrannt.

0,1092 g Subst.: 0,1082 g CO<sub>2</sub>; 0,0230 g H<sub>2</sub>O;  
0,0598 g Ag.  
Ermittelt    %: C 27,02; H 2,35; Ag 54,40.    C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>.  
Errechnet    %: C 27,27; H 2,02; Ag 54,54.

Das Neutralisationsäquivalent zeigt, daß die Säure mit zwei Wassermolekülen kristallisiert wird. Beim Bestimmen des Schmelzpunkts der Säure in der verlöteten Kapillare quillt die Substanz bei etwa 100° und schmilzt bei 239 - 241°.

4. Die Säure ist sehr gut in Wasser löslich. Sie wird unter denselben Bedingungen gewonnen wie die 3. Säure, fällt nach dem Filtern der 3. Säure in nadel- oder prismenförmigen Kristallen aus, die etwas größer sind als bei der 3. Säure und leichter Drusen bilden. Sie sind schwer aus der 3. Säure herauszukristallisieren. Die Lösung dieser Säure läßt sich nicht durch Verdampfen im Bad eindicken, da sie sehr leicht Wasser verliert und ein weißes Anhydrid-Pulver abscheidet, das man dann wieder lang mit Wasser sieden muß, um es der Säure zuzuführen. Beim Bestimmen des Schmelzpunkts schmilzt die Säure bei 95°, erstarrt bei 110° wieder, wobei die Wände der Kapillare von einer gleichmäßigen Schicht überzogen wurden. Diese Schicht bedeckt doppelt so viel Kolbenwand wie die Substanz selbst. Danach schmilzt sie bei 298 - 299°. Das Neutralisationsäquivalent ist 92. Das Silbersalz-Sediment ist flockig. Beim Filtern des Sediments im Büchner-Trichter zerspringt der gewonnene Filterkuchen in Stücke und wird so im Exsiccator getrocknet. Ein Nachdunkeln des Sediments wird nicht festgestellt. Das Salz wurde im Rohr mit CuO abgebrannt.

Analyse:

0,1445 g Subst.: 0,1118 g CO<sub>2</sub>; 0,0201 g H<sub>2</sub>O;  
0,0859 g Ag.  
Ermittelt    %: C 21,11; H 1,62; Ag 59,03.    C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>Ag<sub>4</sub>.  
Errechnet    %: C 21,50; H 1,39; Ag 59,47.

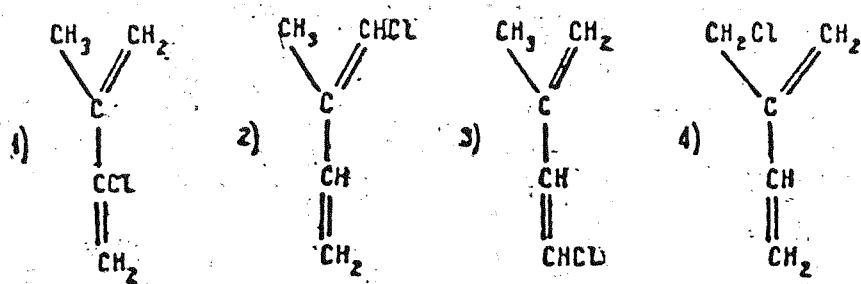
Das Neutralisationsäquivalent zeigt, daß die Säure mit 4 Wassermolekülen kristallisiert wird.



Bei Kondensationsreaktion von 1,3-Dien-Chlorid mit Maleinsäureanhydrid wurden somit vier Säuren erzeugt: zwei Säuren sind zweibasig, monozyklisch, konjugierte Doppelbindungen enthaltend, und zwei Säuren sind vierbasig, bityklisch. Keine einzige der gewonnenen Säuren enthält Halogen. Um einen Aufschluß der halogenhaltigen Säure zu vermeiden, wurde die Kondensationsreaktion des Dienchlorids mit dem Maleinsäureanhydrid in einem Lösungsmittel durchgeführt, das in doppelter Menge genommen wurde: einmal wurde Toluol, das andere Mal Benzol verwendet. Die Reaktion erfolgte bei Erwärmung im Wasserbad bei etwa 57° Wärme im ersten Fall und bei weniger als 52° im zweiten Fall über 5 h.

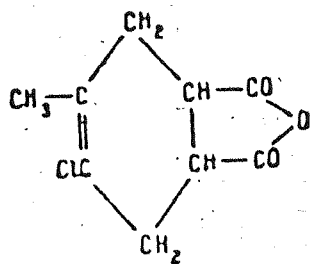
Im ersten Fall wurde das Lösungsmittel durch freies Verdampfen entfernt, im zweiten wurde es im Wasserbad abdestilliert. Weder im ersten noch im zweiten Fall wurde eine halogenhaltige Säure erzeugt, dafür aber zwei andere Säuren: eine mit Schmelzpunkt 210 - 211°, die andere mit Schmelzpunkt 352 - 353°. Sie sind mit der 1. und 2. Säure identisch, die beim Kondensieren ohne Lösungsmittel gewonnen wurden. Die 3. und 4. Säure bilden sich beim Kondensieren mit dem Lösungsmittel nicht.

Bekannt sind vier isomere C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Cl-Chloride, die konjugierte Doppelbindungen enthalten:



Formel (1) entspricht dem von Carothers erzeugten Chlorisopren /3/. Chlorisopren besitzt wie Chloropren die stark ausgeprägte Eigenschaft zu schneller spontaner Polymerisation, wenn unser Dienchlorid mehrere Monate ohne zu polymerisieren in einem verlöteten Gefäß steht.

Außerdem ergibt Chlorisopren bei Kondensation mit Maleinsäureanhydrid nach D.V. Tiščenko /6/ eine stabile Chlorsäure:



2-Methyl-1-Chlor-Butadien-1,3 /Formel (2)/ wurde von D.V. Tišćenko erzeugt /6/. Beim Kondensieren mit Maleinsäureanhydrid im Beisein eines Lösungsmittels wurde dafür Chlorsäure erzeugt.

Beim Kondensieren ohne Lösungsmittel wurden zwei Säuren gewonnen, die kein Chlor enthalten. Die eine ist zweibasig, die andere vierbasig, wobei letztere das Aussehen von dickem Sirup hat. Formel (4) entspricht dem Chlorid, das Jones und Williams /7/ erzeugt haben. Somit bleibt für unser Chlorid noch Formel (3) für 2-Methyl-3-Chlorbutadien-1,3, die auch aus dem Herstellungsverfahren des Chlorids hervorgeht.

### Schlußfolgerungen

1. Untersucht wurde die Reaktion von Dimethylacetylenylcarbinol mit Salzsäure im Beisein von Ammoniumchlorid und Kupfer(II)- bzw. Kupfer(I)-Chlorid.
2. Erstes Reaktionsprodukt ist in beiden Fällen Chlorhydrin des Dimethylacetylenylcarbinols.
3. Unter Einfluß von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird das Chlorhydrin des Alkohols in Allenchlorid-3-Methyl-1-Chlorbutadien-1,2 isomerisiert. Dieses wiederum wird unter Einfluß desselben Katalysators in Dienchlorid-2-Methyl-4-Chlor-Butadien-1,3 isomerisiert.
4. Die genannten isomeren Umwandlungen können "Acetylen-Allen"- und "Allen-Dien"-Umgruppierungen genannt werden.

Literatur

1. Claisen. J. pr. Ch. (2), 105, 65 (1922). — 2. Carothers. J. Am. Soc., 54, 4066 (1932). — 3. Carothers. J. Am. Soc., 54, 4071 (1932). — 4. Автор. свидет. № 31017. — 5. Nieuwland. J. Am. Soc., 53, 4197 (1931). — 6. Д. В. Тищенко. Ж. О. Х., VI, 1116 (1936). — 7. Jones, Williams. J. Ch. Soc., 1934, 833.

1. Claisen, L.: Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des , -Dimethylbutadiens.  
In: Journal für praktische Chemie. Leipzig, 105 (1922), Nr 2, S. 65 - 92.
2. Carothers, Wallace H., Berchet, Gerard J., Collins, Arnold M.: Acetylene polymers and their derivatives. III. The addition of hydrogen chloride to vinylacetylene.  
In: Journal of the American chemical society. Washinton, D.C., 54 (1932), S. 4066 - 4070.
3. Carothers, Wallace H., Coffman, Donald D.: Homologs of chloroprene and their polymers. (Second paper on new synthetic rubbers).  
In: Journal of the American chemical society. Washington, D.C., 54 (1932), S. 4071 - 4076.
4. Favorskij, A.E.: Opisanie sposoba polučenija dimetilacetyl-enilkarbinol.  
Avtorskoe svidetel'stvo. Moskva, Nr 31017, 11.7.1932, 1 S. /Beschreibung eines Verfahrens zur Gewinnung von Dimethylacetylenylcarbinol; russ./
5. Nieuwland, I.A., Calcott, W.S., Downing, F.B., Carter, A.S.: Acetylene polymers and their derivatives. 1. The controlled polymerization of acetylene.  
In: Journal of the American chemical society. Washington, D.C., 53 (1931), S. 4197 - 4202.
6. Tišćenko, D.V.: Issledovanija v oblasti chloroproizvodnych žirnogo rjada. 1. Chlorirovanie trimetilétilena i produktov ego chlorirovanija.  
In: Žurnal obščej chimii. Moskva, 6 (1936), Nr 8, S. 1116 bis 1132.  
/Untersuchungen bei Chlordderivaten der Fettreihe. 1. Chlorierung von Trimethyläthylen und seinen Chlorierungsprodukten; russ./
7. Jones, W.J., Williams, H.G.: The action of chlorine on isoprene.  
In: Journal of the chemical society. London, 1934, S. 829 bis 835.

Redaktionseingang: 30. Mai 1938

Stuttgart, den 13. Mai 1988

Übersetzungsstelle  
der Universitätsbibliothek Stuttgart

übersetzt von

Ottmar Pertschi  
(Ottmar Pertschi)  
Dipl.-Übersetzer