

Wasser ausgeschüttelt und mit CaCl_2 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms verblieben 23 g eines dunklen Öles, das i. V. destilliert wurde, wobei es sehr uneinheitlich bei $63\text{--}105^\circ$ (1 mm) übergang. Durch nochmalige Destillation wurde eine ziemlich einheitlich siedende Fraktion vom Sdp. $110\text{--}113^\circ$ (8 mm) als gelbliches Öl erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172) Ber. C 83,72 H 6,98 O 9,3
Gef. „ 83,58 „ 7,38 „ 8,7.

Umlagerung des Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ in 1,2-Dimethylnaphthalin

10 g $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ wurden zweimal bei $225\text{--}250^\circ$ und 10 mm über Palladium-Tierkohle, die sich in einer Quarzröhre befand, geleitet. Das überdestillierte Produkt wurde mit der gleichen Menge Pikrinsäure in Methanol versetzt, das ausgeschiedene Pikrat abgesaugt und mit wenig Petroläther gewaschen. Ausbeute 4 g, Schmp. $120\text{--}124^\circ$. Zur weiteren Reinigung wurde das Pikrat mit verd. Natronlauge und Äther zerlegt, der erhaltene Kohlenwasserstoff durch Ausfrieren mit Kohlensäureschnee von wenig Naphthalin befreit und destilliert. Farblose Flüssigkeit vom ungefähren Sdp. 255° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ (156,096) Ber. C 92,26 H 7,74
Gef. „ 92,50 „ 7,65.

1 g des nunmehr reinen Kohlenwasserstoffes wurde mit 1,5 g Pikrinsäure in wenig Methanol wieder in das Pikrat zurückverwandelt. Orangefarbene Nadeln, Schmp. $127\text{--}129^\circ$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$ (385,12) Ber. C 56,11 H 3,92 N 10,9
Gef. „ 56,14 „ 3,97 „ 10,4.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat von 1,2-Dimethylnaphthalin zeigte keine Depression.

Cyclisierende Polymerisation von Acetylen. III

Benzol, Benzolderivate und hydroaromatische Verbindungen

Von Walter Reppe und Walter Joachim Schweckendiek

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein)

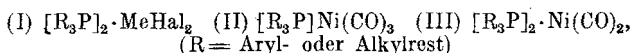
[Eingelaufen am 19. April 1948]

In den vorausgegangenen Abhandlungen über Cyclooctatetraen und höhere Cyclopolyolefine berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit Schlichting, Klager, Meister und Toepel über eine neue Methode der cyclisierenden Polymerisation des Acetylens zu Cyclopolyolefinen $\text{C} > 6$.

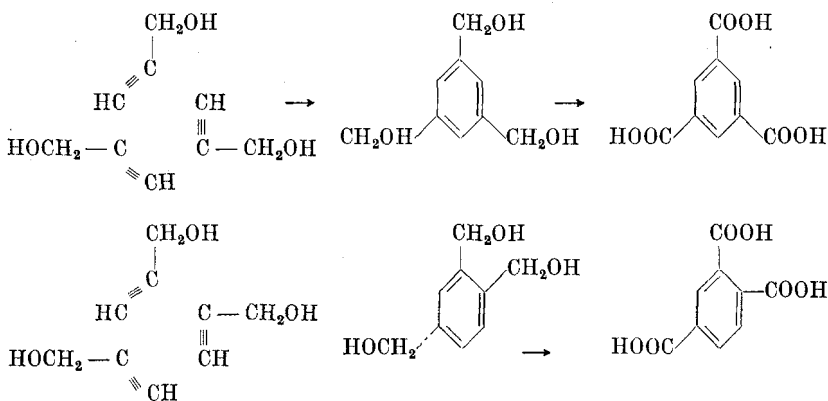
Es wurde bereits dort auf die Trimerisierung des Acetylens nach Berthelot, N. Zelinsky und R. Schwarz und auf die selektive Polymerisation des Acetylens zu aliphatischen Polymeren (Nieuwland) verwiesen.

Eine Trimerisierung von Acetylderivaten wurde u. a. von O. Diels beobachtet, der Acetylendicarbonsäure bei Gegenwart von tertiären Basen oder Anisidin in Mellithsäure überführte.

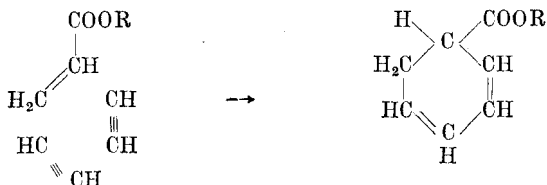
Bei Versuchen an tertiäre Phosphine in Gegenwart von Wasser Acetylen anzulagern und bei der Weiterentwicklung der Katalysatoren der Acrylestersynthese aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkoholen, über die in einer späteren Veröffentlichung berichtet wird, stießen wir auf eine Gruppe von Verbindungen, die in auffallender Weise die Cyclisierung des Acetylens zu Benzol, sowie seiner Monosubstitutionsprodukte zu Benzolderivaten katalysieren. Auch ließen sich mit diesen neuartigen Katalysatoren in gleicher Weise Vinylverbindungen, sowie deren Mischung mit Acetylenen, zu hydroaromatischen Verbindungen cyclisieren. Es handelt sich hierbei um *Komplexverbindungen tertiärer Phosphine, Arsine und Stibine mit Metallhalogeniden, Metallpseudohalogeniden oder Metallocarbonen* vom Typus



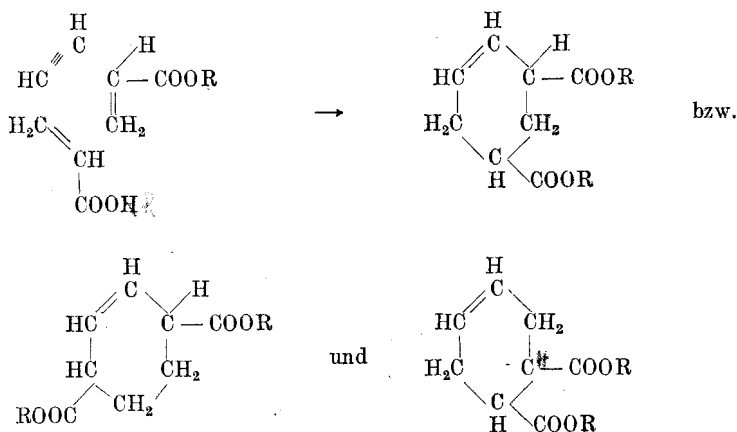
von denen sich die Triphenylphosphin-Nickelcarbonyl-Verbindungen für die Cyclisierung von Acetylenen und die Triphenylphosphin-Nickelhalogenide für die Cyclisierung von Vinylverbindungen als am besten geeignet erwiesen. Mit den in der Tab. I (S. 110) genannten Ni-Verbindungen wurden Acetylen und Acetylenmonosubstitutionsprodukte in einheitlicher Weise unter äußerst milden Bedingungen in Benzol bzw. Benzolderivate übergeführt. Mit dem $Ni(CO)_2 \cdot [(C_6H_5)_3P]_2$ -Komplex als Katalysator wurde z. B. Acetylen in glatter Reaktion bei 60–70° und 15 atü Acetylendruck zu 88 % in Benzol neben 12 % Styrol umgesetzt. Zweckmäßigerweise verwendet man hierbei Benzol als Lösungsmittel. Mit demselben Katalysator ließ sich *Propargylalkohol* in nahezu quantitativer Ausbeute in ein Gemisch von 1,3,5- bzw. 1,2,4-Trimethylobenzol (etwa im Verhältnis 1:1) überführen, das bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Mischung von Trimesin- und Trimellithsäure ergab, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser voneinander zu trennen sind:



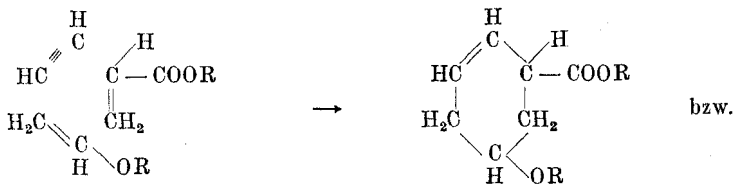
Ebenso konnte Acetylen im Gemisch mit Acrylestern zu hydroaromatischen Verbindungen cyclisiert werden. Aus 2 Mol Acetylen und 1 Mol Acrylester entsteht mit Triphenylphosphin-Nickelcarbonyl oder Triphenylphosphin-Nickelbromid *Δ*-2,4-Dihydrobenzoesäureester:

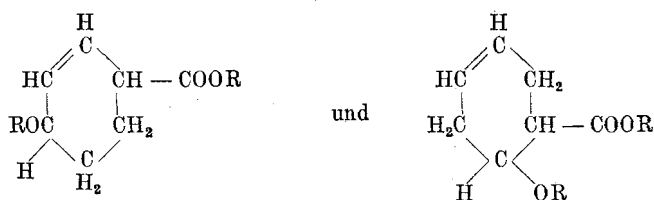


während man aus 1 Mol Acetylen und 2 Mol Acrylester — soweit man auf Grund unserer bisherigen Ergebnisse schließen darf — ein Isomeren-
gemisch der *Tetrahydrophthalsäureester* erhält:

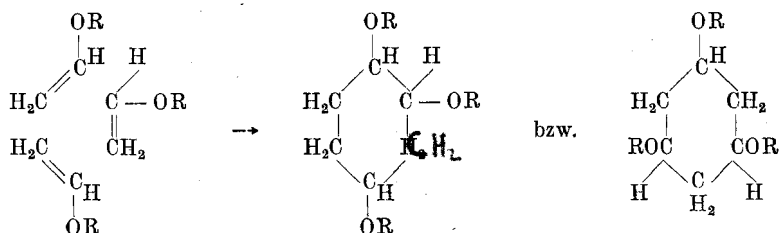


1 Mol Acrylester und 1 Mol Vinyläther führten mit Acetylen zu einem Gemisch isomerer *Tetrahydro-alkoxybenzoesäureester*:





Schließlich gelang es auch, Vinyläther allein mit Triphenylphosphin-Nickelbromid in *Hexahydro-trialkoxybenzole* überzuführen:



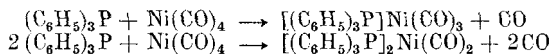
Die Wirkungsweise der Katalysatoren dieser z. T. überraschend glatt verlaufenden Reaktionen konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Die ursprünglich eingesetzten Stoffe übernehmen zweifellos nicht unmittelbar die Rolle von Katalysatoren, sondern müssen vor Beginn der eigentlichen Cyclisierungsreaktion, die bei 60—70° verläuft, bei etwa 100—120° einer „Kontaktentwicklung“ mit Acetylen unter Druck unterworfen werden, ohne die eine Umsetzung nicht in Gang kommt. Die Cyclisierung ist auch mit den carbonylfreien Komplexen, allerdings mit wesentlich schlechteren Ausbeuten, durchführbar. Die Vorgänge, die bei dieser „Kontaktentwicklung“ stattfinden, wurden noch nicht näher untersucht. Vermutlich entstehen hierbei unter teilweisem oder völligem Ersatz der Triphenylphosphin-Reste durch Acetylen Nickelcarbonylacetylide oder Nickelacetylide mit mehr oder weniger lose gebundenem Acetylen, die jedoch anders gebaut sein müssen als die bei den Cyclopolyolefinen erwähnten Nickelkatalysatoren. Die neuen Katalysatoren sind bemerkenswerterweise nur bei Acetylen-Überdruck beständig und zerfallen rasch unter Verlust ihrer Wirksamkeit bei gewöhnlichem Druck.

Die Cyclisierungsreaktionen verlaufen unter starker Wärmetönung und erfordern die Anwendung eines Verdünnungsmittels, um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern. Wasser und auch Alkohole — letztere in schwächerem Maße — verhindern oder stören die Katalyse, wohl infolge Zersetzung der Nickelcarbonylkomplexe. So sind z. B. bei der Trimerisierung des Propargylalkohols wesentlich höhere Katalysatormengen erforderlich als beim Acetylen selbst. Wäßrige Lösungen von Propar-

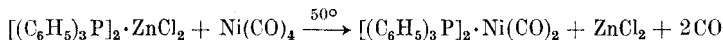
gylalkohol reagieren überhaupt nicht, während alkoholische Lösungen bedeutend niedrigere Ausbeuten ergeben (40 % d. Th.).

Bisher waren der beschriebenen Cyclisierungsreaktion nur freie Methingruppen tragende Acetylene, d. h. Acetylen selbst oder seine Monosubstitutionsprodukte, zugänglich. Mit Butin-2-diol-1,4 trat keinerlei Reaktion ein, wohl infolge Fehlens des freien Methin-Wasserstoff-Atoms.

Die Darstellung der neuen Cyclisierungskatalysatoren erfolgt durch einfache Mischung der Komponenten gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und unter Druck. Bei der Herstellung der substituierten Nickelcarbonyle — und das gilt auch für die entsprechenden Kobaltcarbonyle — ist die Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. Alkohol, zweckmäßig, wobei je nach der angewandten Menge des Triphenylphosphins unter Abspaltung von 1 bzw. 2 Mol Kohlenoxyd Verbindungen von der Zusammensetzung II oder III entstehen (S. 105).

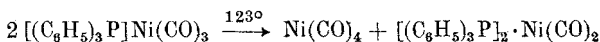


Die Carbonyl-Komplexverbindungen sind auch durch Einwirkung von Metallcarbonylen auf Verbindungen des Typus I in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, z. B. Butanol, erhältlich, z. B.



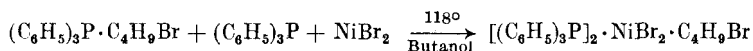
Die Eisencarbonylkomplexe hingegen erfordern bei ihrer Herstellung höhere Temperaturen (150—200°). Mit den entsprechenden tertiären Wismutverbindungen konnten bisher keine substituierten Carbonylverbindungen erhalten werden.

Durch Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren auf die substituierten Carbonylverbindungen gelangt man zu Verbindungen vom Typus I. Die einfach substituierten Nickelcarbonyle disproportionieren sich beim Erhitzen zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Verbindungen vom Typus III:

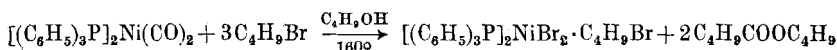


Die Verbindungen vom Typus I lagern Halogenwasserstoff oder Alkyl- bzw. Arylhalogenide beim einfachen Erhitzen in Gegenwart eines Lösungsmittels an (siehe Tab. 2, Seite 111). So erhält man z. B. im Falle von Triphenylphosphin-Nickelbromid in Gegenwart von Butylbromid die Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2 \cdot \text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. In manchen Fällen gelingt die Anlagerung von 2 Mol Halogenalkyl bzw. -aryl, z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2 \cdot \text{NiBr}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2$.

Zu den gleichen Komplexverbindungen gelangt man bei der Einwirkung von Triphenylphosphin und Nickelbromid auf quaternäre Phosphonium-Verbindungen



oder durch Umsetzung von Halogenwasserstoffen, Halogenalkylen oder -arylen mit Verbindungen des Typus III bei höheren Temperaturen und Drucken, z. B.:



Die Komplex-Verbindungen vom Typus I, II und III zeichnen sich sämtlich durch hervorragende Kristallisationsfähigkeit aus. Sie unterscheiden sich in ihren Löslichkeitseigenschaften und der Beständigkeit gegenüber Wasser.

Die einfachen Trialkylphosphin-Metallhalogenide sind in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich, während die entsprechenden Triarylphosphinverbindungen in Äther und aromatischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich sind. Die durch Triphenylphosphin substituierten Metallecarbonylverbindungen zeigen indessen gute Löslichkeit in Benzol, Toluol, Pyridin, sind aber schwer löslich in Alkohol.

Eine Ausnahmestellung nehmen die substituierten *Kobalt-carbonylkomplexe*, z. B. $[(C_6H_5)_3P]Co(CO)_2$, ein, die in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Triphenylphosphinmetallhalogenide nach Typus I zerfallen in wäßriger Lösung in der Hitze in ihre Komponenten, bilden sich jedoch nach Entfernung des Wassers wieder zurück. Von den substituierten Metallecarbonylen sind die Triphenylphosphin-nickelcarbonyle feuchtigkeitsempfindlich, während die entsprechenden Kobalt- und Eisencarbonylkomplexe selbst in siedendem Wasser beständig sind.

Die Abnahme der Dipolmomente in der Reihe Triphenylphosphin, -arsin, -stibin und -bismutin:



steht in auffallender Übereinstimmung mit der Abnahme der Beständigkeit der entsprechenden Komplexverbindungen mit Metallhalogeniden und -carbonylen.

Die vorliegende Arbeit wurde Mitte 1945 ausgeführt und durch die Zeitumstände unterbrochen, so daß nur eine geringe Anzahl von Acetylderivaten den neuen Reaktionen unterworfen werden konnten. Durch Variation der Nickelcarbonyl-Triphenylphosphin-Katalysatoren dürften weitere Reaktionsmöglichkeiten zu erwarten sein. Vielleicht wird es dann auch gelingen, z. B. Styrol in guten Ausbeuten unmittelbar aus Acetylen herzustellen oder die Vinylester gleichzeitig mit Acetylen zu cyclisieren, um auf diese Weise neue Wege zur Synthese für ein- und mehrwertige Phenole zu schaffen.

Zusammenfassend kann schon jetzt bei dem Anfangszustand dieser Arbeiten gesagt werden, daß mit der Einführung der neuen Katalysatoren, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sind, sich neue Perspektiven für interessante Synthesen eröffnen. Darüber hinaus dürfte die Cyclisierung der Acetylene zu Benzol und Benzolderivaten, die bisher als Beispiel des Übergangs aus der aliphatischen in die aromatische Reihe der organischen Chemie lediglich wissenschaftliches Interesse beanspruchen konnte, infolge des glatten und praktisch quantitativen Reaktionsverlaufs technische Bedeutung erlangen.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der „Cyclisierungs-Katalysatoren“ erfolgte nach den auf Seite 108 u. 109 beschriebenen einfachen Methoden. In den nachstehenden Tab. 1 u. 2 sind sie im einzelnen aufgeführt.

Tab. 1

	Smp.		C %	H %	O %	P %	Metall	M (Ber.)
$[(C_6H_5)_3P]Fe(CO)_4$	203°	Ber. Gef.	61,42 61,40	3,50 3,40	14,89 14,95	7,21 7,00	Fe 12,98 13,21	429,8
$[(C_6H_5)_3P]_2Fe(CO)_3$	270°	Ber. Gef.	70,50 70,43	4,51 4,42	7,23 7,55	9,34 9,20	Fe 8,41 8,3	663,8
$[(C_6H_5)_3P]Ni(CO)_3$	123°	Ber. Gef.	62,27 62,55	3,70 3,84	11,86 11,90	7,66 7,40	Ni 14,50 14,20	404,7
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$	206° bis 209°	Ber. Gef.	71,40 71,28	4,70 4,81	5,01 5,20	9,69 9,80	Ni 9,19 9,00	638,7
$[(C_6H_5)_3P]Co(CO)_3$	221°	Ber. Gef.	62,24 60,39	3,70 4,13	11,85 12,50	7,65 7,35	Co 14,55 14,31	404,9
$[(C_7H_7)_3P]Ni(CO)_3$	158°	Ber. Gef.	64,47 64,20	4,70 4,80	— —	— —	— —	446,7
$[(C_6H_5)_3P]Fe(CO)_3$	242°	Ber. Gef.	62,03 62,00	3,99 4,42	6,36 7,80	— —	Sb 16,13 16,20	754,5
$[(C_6H_5)_3As]Ni(CO)_3$	105°	Ber. Gef.	56,17 56,10	3,34 3,30	10,70 11,50	— —	As 16,72 16,70	448,6
$[(C_6H_5)_3Sb]Ni(CO)_3$	96° bis 100°	Ber. Gef.	50,86 50,95	3,03 3,02	9,68 11,00	— —	— —	495,4
$[(C_4H_9)_3P]_2Ni(CO)_2$	flüssig	Ber. Gef.	60,15 60,06	10,41 10,29	6,16 5,60	11,95 13,0	Ni 11,32 10,00	518,7

Tab. 2

	Smp.		C %	H %	P %	Metall	Halo- gen	M (Ber.)
$[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$	223°	Ber. Gef.	58,18 58,21	4,04 4,00	8,35 8,25	Ni 7,9 7,8	Br 21,52 21,6	742,5
$[(C_6H_5)_3P]_2ZnCl_2$	209°	Ber. Gef.	65,42 65,86	4,54 4,53	9,39 9,0	Zn 9,9 9,8	Cl 10,75 10,3	660,3
$[(C_6H_5)_3P]_2ZnBr_2$	220° bis 221°	Ber. Gef.	57,67 58,19	4,00 4,17	8,27 7,90	Zn 8,72 8,3	Br 21,33 20,4	749,2
$[(C_6H_5)_3P]_2CuCl$	173° bis 175°	Ber. Gef.	69,34 69,96	4,80 4,94	9,95 9,40	Cu 10,2 9,9	Cl 5,7 5,2	623
$[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2 \cdot C_4H_9Br$	177°	Ber. Gef.	54,57 54,50	4,43 4,40	— —	— —	27,27 27,20	879,5
$[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2 \cdot (C_6H_5Br)_2$	269° bis 270°	Ber. Gef.	54,50 54,11	3,80 3,98	5,86 5,70	Ni 5,55 5,40	30,30 30,40	1056,7
$[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2 \cdot C_4H_9Br$	148° bis 150°	Ber. Gef.	60,71 60,55	4,93 5,10	— —	— —	— —	790,6
$[(C_4H_9)_3P]_2NiBr_2 \cdot 2 HBr$	117° bis 118°	Ber. Gef.	36,72 36,31	7,14 6,80	7,90 7,80	Ni 7,58 8,0	40,76 40,60	784,3

a) Benzol und Styrol aus Acetylen (Bearbeitet von A. Magin)

Eine Lösung von 3 g Triphenylphosphin-Nickelcarbonyl in 47 g Acetonitril wurde in einem Edelstahl-Schüttelautoklaven, der vor dem Einfüllen mehrmals mit Stickstoff gespült wurde, unter einem Druck von 15 atü (10 atü Acetylen und 5 atü N_2) langsam auf etwa 100–120° aufgeheizt. Wie in Vorversuchen festgestellt worden war, findet bei dieser Temperatur eine „Kontaktentwicklung“ statt, während die eigentliche Reaktion bei 60–70° vor sich geht. Nach wenigen Minuten wurde die Temperatur auf 60–70° erniedrigt und Acetylen entsprechend dem Verbrauch (Druckabnahme am Manometer) in dem Maße zugepreßt als die Reaktionswärme abgeführt werden konnte. Der Autoklaveninhalt wurde unter Einschaltung einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage abgesaugt und der Rückstand, eine cuprenartige Masse, mit Äther ge-

waschen. Die Destillation des Filtrates ergab nach dem Abdampfen des Äthers:

- | | | |
|--------------------------------------|--------------|---------------------------|
| 1. Fraktion 96 g Sdp. ₇₆₀ | 68—80° | Acetonitril-Benzolgemisch |
| 2. „ 16,2 g Sdp. ₇₆₀ | 120—125—137° | 6,5 g Rückstand. |

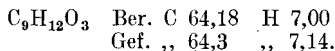
Bei der nochmaligen Destillation der Fraktion 2 wurden erhalten:

- | | | |
|---------------------------|----------|--------------------------------------|
| 6,0 g Sdp. ₇₆₀ | 70—81° | Acetonitril-Benzolgemisch |
| 7,1 g Sdp. ₇₆₀ | 130—145° | überwiegend Styrol, 2,0 g Rückstand. |

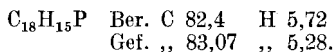
Aus dem anfallenden Acetonitril-Benzolgemisch wurden durch Ausschütteln mit Wasser 50 g Benzol gewonnen. Aus dem harzartigen Rückstand konnte durch Destillation bei 200—210°/0,5 mm Triphenylphosphinoxid vom Schmp. 152—153° isoliert werden.

b) Benzolderivate durch Acetylen-Trimerisation des Propargylalkohols (Bearbeitet von K. Klager)

In eine siedende Lösung von 20 g Triphenylphosphin-Nickelcarbonyl in 750 ccm Benzol wurden 280 g wasserfreier Propargylalkohol in solchem Tempo tropfenweise eingetragen, daß die Mischung von selbst in leichtem Sieden blieb. Nach 3 Stunden war die Zugabe beendet und nach weiterem 6stündigen Kochen bildeten sich unter Abscheidung eines braunen Harzes 2 Schichten. Nach Stehen über Nacht wurde das Benzol dekantiert, das zurückbleibende Harz in Wasser gelöst, mit Wasserdampf zwecks Entfernung vorhandener geringer Mengen Propargylalkohol destilliert, die Lösung mit Tierkohle aufgehellt, filtriert und i. V. das Wasser verdampft. Das erhaltene bräunlich gelbe Öl (260 g) ließ sich in kleinen Portionen unter 1 mm Druck und 220—230° destillieren.



In der benzolischen Lösung befand sich nur Triphenylphosphin, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (80—82°) identifiziert wurde. Das Nickel war in der wäßrigen Lösung der Reaktionsprodukte als Nickelhydroxyd suspendiert und wurde bei der Filtration abgetrennt.



Ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels verlief die Reaktion so heftig, daß der Propargylalkohol zum Sieden geriet, das Umsetzungsprodukt sich bis auf 200° erwärmte und unter Ausstoßung weißer Dämpfe Zersetzung unter Braunfärbung eintrat. Der Verlauf der Reaktion ist abhängig von der Art des verwandten Lösungsmittels. In Methanol, Äthanol und Butanol wird der Umsatz von 40 % auch bei einer Erhöhung der Katalysatormenge nicht überschritten. Mit Tetrahydrofuran werden etwa 50—60 % erhalten, während in Benzol der Umsatz praktisch quantitativ ist. Wäßrige 30 und 70proz. Lösungen von Propargylalkohol ließen sich nicht polymerisieren. Wasserfreier Propargylalkohol konnte im Gegensatz zum Acetylen mit Triphenylphosphin-Nickelbromid nicht umgesetzt werden.

Acetylierung des Trimerisates. In die siedende Lösung von 65 g des ungereinigten Trimerisates in 100 ccm Eisessig wurden 200 ccm Essigsäureanhydrid allmählich eingetragen. Nach Stehen über Nacht wurde i. V. eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, mit Wasser und 5proz. Natronlauge gewaschen und nach Entfernung des

Äthers der Rückstand (69,7 g = 65 % d. Th.) i. V. destilliert. Sdp.₁ 187—188°, Sdp._{2,5} 196°. Ausbeute an reinem Produkt 60 g = 55 % d. Th.

$C_{15}H_{18}O_6$ Ber. C 61,2 H 6,12 Mol.-Gew. 294.
Gef. „ 61,42 „ 5,81

HBr-Einwirkungsprodukt des Trimerisates. Zu einer Lösung von 30 g ungereinigtem Trimerisat in 30 ccm Eisessig wurde eine Lösung von HBr in Eisessig (408 g, enthaltend 108 g HBr) langsam hinzugegeben und die Mischung 2 Tage sich selbst überlassen. Nach Eindampfen i. V. wurde der Rückstand in Äther gelöst, mit Wasser und 5proz. Natronlauge gewaschen und vom Äther befreit. Der Ätherrückstand (38 g braunschwarze Kristalle) wurde in Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt, das Benzol verdampft und der Rückstand mehrmals aus Äther unter Kühlung mit fester Kohlensäure umkristallisiert. Nach weiterem mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther zeigte das Produkt einen Schmp. von 97—99°, in Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen $\omega, \omega', \omega''$ -Tribrommesitylen (Schmp. 99°).

$C_9H_5Br_3$ Ber. C 30,2 H 2,52 Br 67,2 Mol.-Gew. 357.
Gef. „ 30,6 „ 2,28 „ 67,0

Trennung des rohen Trimerisates (Bearbeitet von A. Magin)

Durch Impfen des rohen wasserfreien Trimerisates mit Kristallen, die nach monatelangem Stehen aus einer Probe desselben gewonnen wurden, schied sich ziemlich reines symmetrisches Trimethylolbenzol in kristallisierter Form ab. Nach Umkristallisieren aus Essigester wurde ein völlig reines Produkt vom Schmp. 78—79° erhalten.

Die asymmetrische Form, die bei Zimmertemperatur wahrscheinlich flüssig ist, konnte aus dem Filtrat nach Entfernung des Essigesters gewonnen werden, jedoch nicht in reiner Form, da die Abtrennung des symmetrischen Trimethylolbenzols nicht quantitativ gelang.

Oxydation des Trimerisates (Bearbeitet von K. Klager)

75 g ungereinigtes Trimerisat in 75 ccm Wasser wurden tropfenweise zu 600 ccm Salpetersäure ($d = 1,4$), verdünnt mit 150 ccm Wasser, bei 50—60° unter Rühren eingetragen, wobei unter Steigerung der Temperatur auf 60—70° starke NO_2 -Entwicklung stattfand. Nach beendeter Zugabe wurde allmählich auf 100° erhitzt und diese Temperatur bis zur beendeten Stickoxyd-Entwicklung beibehalten. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit wenig verdünnter, gut gekühlter Salpetersäure und schließlich mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute 35 g. Äquiv.-Gew. ber. 70, Gef. 72, 73. Zur Identifizierung wurden 5 g der erhaltenen Kristalle mit 100 ccm Methanol und 3 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde gekocht und der Ester in üblicher Weise isoliert. Er zeigte den in der Literatur beschriebenen Schmp. des *Trimesinsäuretrimethylesters* von 143—144°.

$C_{12}H_{12}O_3$ Ber. C 57,1 H 4,76
Gef. „ 57,31 „ 4,92

Aus der Mutterlauge der Oxydation wurden nach dem Eindampfen 51,5 g Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus 300 ccm Salpetersäure (d 1,4) 26,5 g Kristalle ergaben, die bei 210° unter Zersetzung schmolzen. Diese geben bei der Veresterung einen flüssigen Trimethylester; die freie Säure zeigte das in der Literatur beschriebene Verhalten der *Trimellithsäure*. Äquiv.-Gew. Ber. 70, Gef. 72, 73.

Die bei der Umkristallisation aus Salpetersäure anfallende Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen 16 g eines uneinheitlichen Gemisches verschiedener Säuren

c) Hydroaromatische Verbindungen aus Acetylen und Acrylderivaten

Δ-2,4-Dihydrobenzol-1-carbonsäureester aus Acetylen und Acrylester

1. In einem Edelstahlautoklaven von 3—5 l Inhalt, der vor dem Einfüllen mehrmals mit Stickstoff gespült wurde, wurden 1300 ccm Benzol, 128 g (1 Mol) Acrylsäurebutylester und 15 g Triphenylphosphin-Nickelbromid unter einem Druck von 5 atü Stickstoff und 15 atü Acetylen 20 Stunden unter dauerndem Nachpressen des verbrauchten Acetylens auf 150° erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde vom Katalysator abfiltriert und anschließend destilliert. Es ergaben sich etwa 10 g einer bei 80° unter 1 mm siedenden blauen Fraktion mit charakteristischem Estergeruch und der Verseifungszahl 300 neben einem harzartigen Rückstand. Das Destillat wurde mit alkoholischer KOH verseift, angesäuert und durch Ausäthern eine weiße kristalline Säure isoliert, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 120—121° schmolz.

$C_7H_8O_2$	Ber. C 67,74	H 6,45	O 25,8	SZ 452	Hydr.-Z. 410
	Gef. „ 67,61	„ 6,52	„ 26,1	„ 455	„ „ 430.

Nach den berechneten Werten handelt es sich um eine *Dihydrobenzoesäure*, die ihrer Entstehung gemäß nur die bisher noch nicht beschriebene *Δ-2,4-Dihydrobenzoesäure* sein kann. 1 g dieser Säure wurde in einer 100 ccm Schüttelente in 30 ccm Methanol mit 1 g Calciumcarbonat-Palladiumkontakt unter Aufnahme der entsprechenden Menge Wasserstoff (2 Mol) in die Hexahydrobenzoesäure vom Schmp. 31° übergeführt.

2. Eine Lösung von 3 g $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$ in 40 g Alkohol wurde unter 6 atü Stickstoff und 10 atü Acetylen, in einem Schüttelautoklaven von 250 ccm Inhalt auf 90—100° aufgeheizt, wobei rasche Acetylenaufnahme unter starker Wärmetönung erfolgte. Nach zweimaliger Ergänzung des Acetylendruckes um je 7 atü wurden nach Er alten und Entspannung des Acetylens 20 g Acrylsäureester zugesetzt und erneut unter 6 atü Stickstoff und 10 atü Acetylen auf 80° unter Schütteln erwärmt. Es wurde solange Acetylen nachgepreßt, bis insgesamt 80 atü aufgenommen waren, entsprechend einem molaren Verhältnis von Acetylen:Acrylester = 2:1. Weitere Acetylenzufuhr führte zu Nebenreaktionen (Polymerisation des Acetylens zu Benzol und Cupren). Der Autoklaveninhalt wurde nach dem Erkalten vom entstandenen cuprenartigen Niederschlag abgetrennt, abgesaugt und destilliert.

Es ergaben sich:

60 g vom Sdp. ₇₆₀	72—80°	(Alkohol neben 15 g Benzol und 2 g Acrylester)
23 g vom Sdp. ₁₄	103—106°	(<i>A</i> -2,4-Dihydrobenzoesäureäthylester)
2,5 g vom Sdp. ₁₄	120—220°	1,6 g Rückstand.

Tetrahydrophthalsäureäthylester. 50 g Acrylsäureäthylester und 3 g CuCl [(C₆H₅)₃P]₂ (Schmp. 173—175°) wurden in einem Schüttelautoklaven von 250 ccm Inhalt unter 5 atü N₂ und 10 atü Acetylen auf 145° erhitzt. Das durch die einsetzende Reaktion verbrauchte Acetylen (~ 124 atü) wurde im Laufe von 46 Stunden durch Nachpressen ergänzt. Der Autoklaveninhalt, eine dunkle Flüssigkeit neben einem braunen, voluminösen Niederschlag, wurde mit Äther aufgeführt und filtriert. Der Rückstand der Ätherlösung ergab bei der Destillation:

1. 1,5 g vom Sdp.₁₄ 90—120°
2. 24,5 g vom Sdp.₁₄ 120—170—180—190°
3. 8,0 g vom Sdp.₁₄ 190—220°, teilw. Zers.
12,6 g Rückstand, Harz, vermutlich Polyacrylsäure.

Auf Grund der Verseifungszahl des Rohproduktes (~ 500) und des Siedepunktes der Fraktion 2 kann mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß hier 2 Moleküle Acrylester mit 1 Molekül Acetylen zu einem Gemisch isomerer Tetrahydrophthalsäureester zusammengetreten sind. Infolge der Kriegereignisse konnte der Konstitutionsbeweis noch nicht durchgeführt werden.

Tetrahydrobutoxybenzoesäure aus Vinyläther, Acrylester, Acetylen

In der gleichen Weise wie bei dem vorausgegangenen Versuch wurde eine Lösung von 1300 ccm Benzol, 256 g Acrylsäurebutylester und 300 g Butylvinyläther mit 20 g Triphenylphosphin-Nickelbromid unter 5 atü Stickstoff und 10 atü Acetylen auf 160° erhitzt. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes wurden nach Abtrennung des Benzols 50 g Acetaldehyd-dibutylacetal nebst 80 g einer bei 120°/0,6 mm einheitlich siedenden Fraktion (I) und geringe Anteile einer bei 160°/0,6 mm siedenden Substanz (II) erhalten.

C ₁₅ H ₁₆ O ₃	Ber. C 70,86	H 10,24	O 18,9	VZ. 221	Hydr.-Z. 100
I	Gef. „ 70,75	„ 10,46	„ 18,9	„ 215	„ „ 100
II	„ „ 71,03	„ 10,55	„ 18,7	„ —	„ „ 110.

Demnach waren je 1 Mol Acetylen, Butylvinyläther und Acrylsäurebutylester unter Bildung eines Isomerengemisches der Butylester von Butoxytetrahydrobenzoesäuren in Reaktion getreten. Aus Fraktion I wurde nach Verseifen mit alkoholischer Kalilauge die entsprechende *Tetrahydrobutoxybenzoesäure* vom Sdp. 125°/0,8 mm isoliert.

C ₁₅ H ₁₈ O ₃	Ber. C 66,66	H 9,09	O 24,24	SZ. 283
	Gef. „ 66,77	„ 8,83	„ 24,10	„ 275.

Fraktion I wurde bei 120° unter 200 atü Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel unter Aufnahme der entsprechenden Wasserstoffmenge zur Hexahydroverbindung vom Sdp. 109°/0,6 mm durchhydriert:

C ₁₅ H ₂₈ O ₃	Ber. C 70,31	H 10,93	O 18,75
	Gef. „ 70,46	„ 11,15	„ 18,60.

Die Ester der ungesättigten, vor allem aber der perhydrierten Säure ließen sich unter normalen Bedingungen sehr schwer verseifen.

Verwendet man als Lösungsmittel anstelle von Benzol Acetaldehyddibutylacetal, so erhöht sich die Ausbeute unter gleichen Arbeitsbedingungen auf 60 %, berechnet auf den eingesetzten Acrylester.

Die Aufklärung der Konstitution der entstandenen Butoxytetrahydrobenzoesäuren konnte infolge der Kriegereignisse noch nicht durchgeführt werden.

d) Äther des Trioxycyclohexans

In einem 8 l Rührautoklaven wurden 1500 g Butylvinyläther in 2000 g Acetaldehyd-dibutylacetal unter Zusatz von 30 g Triphenylphosphin-Nickelbromid 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde i. V. destilliert, wobei man als Vorlauf neben 150 g Butanol das eingesetzte Acetal zurückerhielt. Bei der weiteren Destillation wurden bei 110—160°/0,8 mm 660 g erhalten. Es bleibt ein zähflüssiger, dunkler Rückstand (600 g), der sich in organischen Lösungsmitteln leicht löst. Der bei 110—160° siedende Anteil ergab beim nochmaligen Destillieren nach 20 g Vorlauf folgende Fraktionen:

1. 123 g Sdp.₂ bis 120°; 2. 325 g, Sdp.₂ 120—140°; 3. 52 g, Sdp.₂ 140—160°; 4. 130 g, Sdp.₂ 160—170°.

Die Fraktionen 1—4 zeigten folgende Zusammensetzung:

1.	C ₁₆ H ₃₄ O ₃	Ber.	C 70,08	H 12,40	O 17,52	Mol.-Gew.	274
		Gef.	„ 70,18	„ 12,27	„ 17,70	„	274
2.		„	„ 71,98	„ 11,78	„ 16,10	„	282
3.		„	„ 72,12	„ 11,87	„ 16,3	„	319
4.	C ₁₈ H ₃₆ O ₃	Ber.	„ 72,00	„ 12,00	„ 16,00	„	300
		Gef.	„ 71,87	„ 12,02	„ 16,4	„	314.

Fraktion 1. Die Konstitution dieser Verbindung, entstanden aus 1 Mol Acetaldehyd-dibutylacetal und 1 Mol Butylvinyläther, wurde noch nicht aufgeklärt. Beim Behandeln mit konz. H₂SO₄ spaltet sie Acetaldehyd ab.

Fraktion 2., 3. und 4. Nach Analyse und Molgewicht scheinen trimere Butylvinyläther vorzuliegen. Sie waren gegenüber konz. Schwefelsäure in der Kälte beständig und erwiesen sich gegenüber katalytisch angeregtem Wasserstoff als gesättigt.

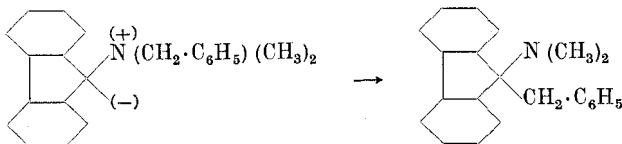
Über die Stevens'sche und Sommelet'sche Umlagerung als Ylid-Reaktionen

Von Georg Wittig, Ruth Mangold und Günter Felletschin

(Aus den Chemischen Instituten der Universität Freiburg i. Br. und Tübingen)

[Eingegangen am 27. Januar 1948]

Nach Wittig und Felletschin¹⁾ können sich innere Ammoniumsalze (von uns kurz *Ylide* genannt), die bei der Einwirkung von Phenyllithium auf quaternäre Ammonium-Verbindungen entstehen, zu tertiären Basen isomerisieren, sofern am Stickstoff ein wanderungsfähiger Rest sitzt. So wandelt sich das aus dem 9-Fluorenyl-benzyl-dimethylammonium-bromid hergestellte Fluorenylid in das (9-Benzyl-fluorenyl)-dimethylamin um:



¹⁾ A. 555, 133 (1944).