

## Cyclisierende Polymerisation von Acetylen II

### Über die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ , $C_{12}H_{12}$ und Azulen

Von *Walter Reppe, Otto Schlichting und Herbert Meister*

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.)

[Eingelaufen am 19. April 1948]

Bei der Herstellung des Cyclooctatetraens<sup>1)</sup> durch cyclisierende Polymerisation von Acetylen entstanden neben geringen Mengen von Benzol auch höhersiedende Kohlenwasserstoffe von den Siedepunkten 48—50° (3 mm) bzw. 190° (760 mm) und 52—57° (0,2 mm) bzw. 235—240° (760 mm) und darüber, von denen das bei 235—240° siedende Produkt stets grünlich bis blaugrün gefärbt war. Wurde die Polymerisation bei höherer Temperatur, z. B. 120—130°, durchgeführt, so wies der bei 50—60° (0,2 mm) bzw. um 240° siedende Anteil des Reaktionsproduktes eine intensiv blaue Farbe auf. Die neuen Kohlenwasserstoffe entstanden in einer Menge von 5—10 % des erhaltenen Cyclooctatetraens.

Es lag die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen um die lange gesuchten höheren Cyclopolyolefine, um das Cyclodecapentaen und das Cyclododecahexaen handeln könnte. Die Reingewinnung dieser nur in kleinen Mengen anfallenden Kohlenwasserstoffe verursachte jedoch unerwartet große Schwierigkeiten, die durch die unerfreulichen Arbeitsbedingungen während des Krieges noch wesentlich erhöht wurden. Da die Destillation allein nicht zum Ziele führte, mußten andere Methoden, z. B. die chromatographische Adsorption herangezogen werden, mit deren Hilfe es gelang, einen kleinen, aber hartnäckig anhaftenden Sauerstoffgehalt (1—1,5 %) zu beseitigen und genau auf  $C_nH_n$  ( $C_{10}H_{10}$  und  $C_{12}H_{12}$ ) stimmende Analysenwerte zu erhalten. Auch stellte sich bei diesen Versuchen heraus, daß die blaue Farbe der höhersiedenden Kohlenwasserstoffe nicht, wie wir ursprünglich annahmen, ihre Eigenfarbe war, sondern durch geringe Mengen des außerordentlich farbstarken Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_8$  (Azulen)<sup>2)</sup> verursacht wurde. Durch öfteres Chromatographieren unter Verwendung von niedrigsiedendem Petroläther als Lösungsmittel und geglühtem Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel, ließ sich schließlich das Azulen abtrennen und in fester kristallisierter Form gewinnen. Es wurde durch Sublimation und Umkristallisation aus Methanol gereinigt (Schmp. 99—100°) und durch

<sup>1)</sup> A. 560, 1 (1948).

<sup>2)</sup> Plattner u. Pfau, Helv. 19, 865 (1937).

Herstellung des bekannten Trinitrobenzols<sup>3)</sup> und Pikrats sowie durch Vergleich mit einem synthetisch aus Hydrinden und Diazoessigester hergestellten Präparat<sup>4)</sup> identifiziert.

Mengenmäßig entstanden unter den für die Herstellung des Cyclooctatetraens bisher gewählten Bedingungen (Reaktionstemperatur 60—70°) nur sehr geringe Mengen Azulen; die höher als Cyclooctatetraen siedenden Anteile waren grün bis höchstens blaugrün gefärbt und enthielten nur Spuren von Azulen. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 90—100° oder besser auf 120—130° wurde die Ausbeute an Azulen wesentlich erhöht, obwohl sie, absolut genommen, noch sehr gering war. Zum Beispiel wurden in einem Autoklaven von 4 l Inhalt, der mit 2 l Tetrahydrofuran und 40 g Nickelcyanid als Katalysator beschickt war, bei 120—130° nahezu 250 g Cyclooctatetraen, 30—40 g höhere Cyclopolyolefine, sowie nur etwa 0,5 g Azulen gewonnen.

Nachdem nun geklärt war, daß die tiefblaue Farbe der höher siedenden Fraktionen vom Azulen herrührte, konnten wir es auch hieraus ohne vorheriges Chromatographieren über seine Molekülverbindung mit Trinitrobenzol bzw. Pikrinsäure isolieren. Zur Entfernung und Isolierung des Azulens aus den blauen Fraktionen bedienten wir uns schließlich der von Sherndall<sup>5)</sup> und Roland E. Kremers<sup>6)</sup> beschriebenen und u. a. auch von Plattner und Pfau<sup>7)</sup> angewandten Phosphorsäuremethode.

Nachdem wir nun das reine Azulen in Händen hatten, konnten wir durch colorimetrischen Vergleich mit einer bekannten aus reinem Azulen eingestellten Ätherlösung den Gehalt unserer blauen Destillate an Azulen bestimmen. Dabei ergab sich, daß unsere am tiefsten gefärbten Destillate vom Sdp. 240—242° (753 mm) bzw. Sdp. 80° (1 mm) etwa 3—5 % Azulen enthielten. Ferner stellten wir fest, daß das Azulen sowohl über das Pikrat als auch nach der Phosphorsäuremethode nicht in der Menge erhalten wurde, die sich aus der colorimetrischen Bestimmung der Ausgangsstoffe ergab. Im Durchschnitt wurden nach der Phosphorsäuremethode etwa 60—65 % und über das Pikrat nur 45—50 % der colorimetrisch bestimmten Menge Azulen gewonnen. Es ist deshalb bei der Isolierung des Azulens aus unseren blauen Kohlenwasserstoff-Fractionen der Phosphorsäuremethode der Vorzug zu geben.

Unsere Feststellung, daß die blaue Farbe der höher siedenden Destillate bei der cyclischen Polymerisation des Acetylen durch einen geringen Gehalt an Azulen verursacht wurde, dürfte auch endgültig Klarheit über das Auftreten der blauen Farbe bei ähnlichen Vorgängen bringen. So erhielten Schläpfer und Stadler<sup>8)</sup> bei der

<sup>3)</sup> Plattner u. Pfau, *Helv.* **20**, 224 (1937).

<sup>4)</sup> *B.* **74**, 1522 (1941).

<sup>5)</sup> *Am. Soc.* **37**, 167 (1915).

<sup>6)</sup> *Am. Soc.* **45**, 717 (1923).

<sup>7)</sup> *Helv.* **9**, 131 (1926).

<sup>8)</sup> *Helv.* **9**, 186 (1926).

Untersuchung des Cuprenteeres blaue Destillate, deren Farbe sie auf das Vorhandensein von Azulen zurückführten; reines Azulen selbst hatten sie aber nicht in Händen. Ihr blauer Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{10}$  war sicher nicht einheitlich. Herzenberg und Ruhemann<sup>9)</sup> isolierten aus Braunkohlengeneratorteer ein dunkelblau gefärbtes Öl, von dem sie auf Grund des pflanzlichen Ursprungs der Braunkohle vermuteten, daß der blau färbende Anteil mit den blauen Bestandteilen verschiedener ätherischer Öle, d. h. den blauen Azulen in Zusammenhang steht. Reines Azulen konnten sie ebenfalls nicht isolieren. Mit Recht weisen Ruzicka und Rudolph<sup>10)</sup> darauf hin, daß die Bildung des blauen Kohlenwasserstoffes aus Acetylen nach Schläpfer und Stadler zeigt, daß die von Herzenberg und Ruhemann gezogene Schlußfolgerung, das vermeintliche Azulen des Braunkohlengeneratorteeröles stamme aus den in den Braunkohlen enthaltenen Sesquiterpenen, noch einer eingehenden Begründung bedarf, da sich solche blaue Kohlenwasserstoffe auch durch pyrogenetische Reaktionen bilden können. Dies bestätigte sich auch wieder neuerdings, als R. Schwarz<sup>11)</sup> bei seinen Acetylen-Polymerisations-Versuchen im Abschreckrohr ebenfalls blaue Destillate erhielt. Auch die oft bei Vinylierungen hochsiedender Alkohole und Glykole (Herstellung von Octadecylvinyläther, Diäthylenglykol-divinyläther) auftretende tiefblaue Färbung der Destillate ist auf Spuren von Azulen zurückzuführen. In all diesen oben beschriebenen Fällen dürfte es auf Grund unserer Feststellungen sehr wahrscheinlich sein, daß die blaue Färbung der untersuchten Öle durch Azulen hervorgerufen wurde. Schließlich erhielt W. Walther<sup>12)</sup> bei dem Versuch, Cyclodekapeptanen durch Dehydrierung von Cyclodekadien herzustellen, ein blaues Destillat, in dem die Gegenwart von Azulen wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Unsere Versuche, durch Variation der Versuchsbedingungen den Anteil des bei der Cyclopolyolefin-Herstellung anfallenden Azulens zu erhöhen, das interessante Azulen also als Hauptprodukt zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen. Wir konnten bisher lediglich feststellen, daß für die Gewinnung des Azulens höhere Temperaturen (120—130°) am zweckmäßigsten sind.

Wie oben bereits erwähnt, entstanden bei 60—70° und auch bei 90° nur Spuren von Azulen; es war deshalb möglich, den unter diesen Reaktionsbedingungen entstandenen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  durch Destillation frei von Azulen zu gewinnen. Er wurde hierbei als orangegelbe Flüssigkeit erhalten, die durch Chromatographieren über Aluminiumoxyd in Cyclohexanlösung von einem geringen Sauerstoffgehalt befreit wurde. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  hatte einen Sdp. von 75—76° bei 12 mm, bzw. von 189—190° bei gewöhnlichem Druck. Seine Konstitution ist noch unbekannt. Bei der Hydrierung in Methanol mit Palladium-Calciumcarbonat als Katalysator wurden bei Zimmer-temperatur und unter gewöhnlichem Druck 3 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{16}$ , der gegen Brom und Permanganat ungesättigt war. Bei der Hydrierung mit Raney-Nickel unter Druck ( $\sim 200$  at) und bei höherer Temperatur ( $\sim 180^\circ$ ) entstand ein gesättigter Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$ , der auch durch

<sup>9)</sup> B. 58, 2249 (1925).

<sup>10)</sup> Helv. 9, 118 (1926).

<sup>11)</sup> J. prakt. Chem. 156, 205 (1940); 158, 2 (1941).

<sup>12)</sup> Dissertation Karlsruhe 1933.

Druckhydrierung des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{16}$  unter den gleichen Bedingungen erhalten wurde.

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{16}$  in wäßriger Suspension mit Kaliumpermanganat entstand eine kristallisierte Säure, deren Konstitution vorläufig noch unbekannt ist. Der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  ließ sich ebenfalls oxydieren, doch ist auch hier die Untersuchung der dabei entstehenden Oxydationsprodukte noch nicht abgeschlossen.

Mit Kupferchlorür in Ammoniumchlorid gelöst, gab der orangegelbe Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  wie das Cyclooctatetraen eine feste Additionsverbindung.

Mit Maleinsäureanhydrid entstanden 2 Addukte mit 2 und 3 Mol Maleinsäureanhydrid.

Die aus Acetylen bei 120–130° erhaltenen Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{10}$  und  $C_{12}H_{12}$  waren durch Azulen grün bis blau gefärbt und — wie schon erwähnt — wegen der leichten Flüchtigkeit des Azulens von diesem durch Destillation nicht zu befreien. Wir behandelten daher die blaue  $C_{10}H_{10}$ ,  $C_{12}H_{12}$  und Azulen enthaltende Fraktion in der oben beschriebenen Weise mit Phosphorsäure und entfernten den geringen Sauerstoffgehalt des azulenen Produktes durch Adsorption an Aluminiumoxyd. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden die Kohlenwasserstoffe durch Vacuumdestillation getrennt. Dabei wurden ein hellgelber Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  vom Sdp. 47–50° (2 mm) bzw. Sdp. 195–197° (755 mm) und ein gelber Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  vom Sdp. 52–56° (0,2 mm) bzw. 77° (1 mm) bzw. 235–240° (755 mm) erhalten. Der hellgelbe Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  ist mit dem bereits erwähnten orangegelben Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  nicht identisch. Es wurde ferner das Auftreten von *Naphthalin* beobachtet, das durch Ausfrieren entfernt werden konnte.

Der hellgelbe Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$ , unbekannter Konstitution (Herstellungstemperatur 120–130°), gab mit  $CuCl$  gelöst in  $NH_4Cl$ , im Gegensatz zum orangegelben  $C_{10}H_{10}$  (Herstellungstemperatur 60 bis 90°) keine Additionsverbindung. Gegenüber Maleinsäureanhydrid verhielt er sich ähnlich wie dieser. Es entstanden auch hier 2 Additionsverbindungen mit 2 und 3 Mol Maleinsäureanhydrid, jedoch waren die Ausbeuten wesentlich schlechter.

Die beiden Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{10}$  unterschieden sich auch hinsichtlich ihres Verhaltens bei der katalytischen Hydrierung. Gegenüber dem orangegelben  $C_{10}H_{10}$  wurden unter den gleichen Bedingungen etwas weniger als 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Bei der Perhydrierung mit Raney-Nickel unter Druck entstand wie aus dem orangegelben  $C_{10}H_{10}$  ein Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  jedoch vom Sdp. 23–25° (0,4 mm) bzw. 176–179° (755 mm). Möglicherweise war der hellgelbe  $C_{10}H_{10}$

durch Umlagerung des orangegelben  $C_{10}H_{10}$  infolge der höheren Herstellungstemperatur entstanden.

Das nächst höhere Glied der Reihe war der gelbe Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$ . Er entstand in allen Fällen (als Nebenprodukt) bei der Herstellung des Cyclooctatetraens unabhängig von der Reaktionstemperatur ( $60-70^\circ$  oder  $120-130^\circ$ ). Nach Abtrennung des Azulens nach der beschriebenen Phosphorsäuremethode und nachfolgendem Chromatographieren wurde er als hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp.  $77^\circ$  (1 mm) bzw.  $240-242^\circ$  (760 mm) erhalten.

Mit Benzopersäure in Chloroform-Lösung entstand aus  $C_{12}H_{12}$  ein Oxyd der Formel  $C_{12}H_{12}O$ . Beim Überleiten des Kohlenwasserstoffes  $C_{12}H_{12}$  über Palladium-Tierkohle bei  $250-260^\circ$  i. V. wurde *1,2-Dimethylnaphthalin* erhalten, das als Pikrat identifiziert wurde. Der Ausgangskohlenwasserstoff bildete kein Pikrat.

Die Hydrierungsversuche, die sowohl drucklos bei gewöhnlicher Temperatur als auch unter Anwendung von Druck bei höherer Temperatur ausgeführt wurden, verliefen nicht immer gleichartig. Bei der drucklosen Hydrierung wurde im allgemeinen die etwa für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes  $C_{12}H_{16}$  vom Sdp.  $240-241^\circ$  (755 mm). Bei einigen Versuchen kam die Hydrierung jedoch bereits nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes  $C_{12}H_{14}$ . Bei der Hydrierung unter erhöhtem Druck (100 at) und bei erhöhter Temperatur ( $160^\circ$ ) wurden zwar wesentlich höhere Mengen Wasserstoff aufgenommen, jedoch konnte eine vollständige Hydrierung zu  $C_{12}H_{24}$  nicht erzielt werden. Bei der Druckhydrierung wurden 2 Kohlenwasserstoffe  $C_{12}H_{20}$  und  $C_{12}H_{22}$  isoliert.  $C_{12}H_{20}$  siedet von  $240-242^\circ$  bei 763 mm.  $C_{12}H_{22}$  ist eine farblose terpenartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.  $240-241^\circ$  bei 755 mm. Der Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  nimmt rasch etwa 1 Mol Brom auf. Selbst nach 24stündigem Stehen mit Brom in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur erfolgt keine weitere Brom-Aufnahme.

Infolge der Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse war es noch nicht möglich, die Konstitution der Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{10}$  und  $C_{12}H_{12}$  hinreichend zu klären. Wir haben jedoch unsere seit 3 Jahren unterbrochenen Versuche in bescheidenem Umfange wieder aufgenommen und hoffen, demnächst hierüber Näheres berichten zu können. Schon heute läßt sich sagen, daß die nähere Durchforschung dieses sehr interessanten Gebietes zweifellos eine Fundgrube neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse zu werden verspricht. Dürften doch wesentliche Beiträge zu unseren Anschauungen und Vorstellungen über das Wesen und die Struktur aromatischer Verbindungen zu erhoffen sein.

## Versuchsteil

Darstellung der Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{10}$  (orange gelb) und  $C_{12}H_{12}$ 

## 1. Bei 60—70° unter den Bedingungen der Cyclooctatetraen-Darstellung

In einem 8 l Rührautoklaven wurden 4 l Tetrahydrofuran (über Ätzkali getrocknet), 160 g Äthylenoxyd und 80 g Nickelcyanid (bei 170—180° getrocknet) eingefüllt. Das Gemisch wurde nach der in der 1. Mitteilung<sup>13)</sup> beschriebenen Weise mit Acetylen behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurden Katalysator und gebildetes Cupren abgesaugt, Tetrahydrofuran, entstandenes Benzol und Cyclooctatetraen abdestilliert und der Rückstand i. V. fraktioniert. Dabei ging bei 50 bis 80° (12 mm) eine orangefarbene Flüssigkeit über, aus der durch Fraktionierung i. V. der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  gewonnen wurde. Zur Entfernung geringer Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen wurde er mit der gleichen Menge Cyclohexan vermischt, durch eine Säule von Aluminiumoxyd geschickt und mit dem Lösungsmittel nachgespült. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand i. V. fraktioniert. Sdp. 48—50° (2 mm), Sdp. 75—76° (12 mm). Unter Atmosphärendruck siedete der goldgelbe Kohlenwasserstoff bei 189—190° wobei jedoch etwa die Hälfte der Substanz verharzte. Schmp. —31°.

$C_{10}H_{10}$ (130,08)	Ber. C 92,26	H 7,74	Mol.-Gew. 130
	Gef. „ 92,17; 91,94	„ 7,52; 7,87	„ „ 126; 123
	$d_4^{20} = 0,9310$ ; $n_D^{20} = 1,5783$ .		

Nach Abtrennung der Fraktion vom Sdp. 50—80° (12 mm), die zum größten Teil aus dem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$  bestand, destillierte bei 80—120° (3 mm) eine grün bis blaugrün gefärbte Flüssigkeit über, die den Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  enthielt. Die höher siedenden Fraktionen (Sdp. 120—130° [3 mm]) wurden noch nicht näher untersucht. Die Fraktion vom Sdp. 80—120° (3 mm) wurde zwecks Entfernung der blaugrünen Färbung, verursacht durch Spuren von Azulen, nach Zusatz von Cyclohexan mit 80proz. Phosphorsäure ausgeschüttelt, die Cyclohexanlösung säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, etwas eingengt und zwecks Entfernung geringer Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen durch eine Säule von Aluminiumoxyd geschickt. Nach dem Verdampfen des Cyclohexans wurde der Rückstand i. V. destilliert, wobei noch geringe Mengen  $C_{10}H_{10}$  gewonnen wurden. Die Hauptfraktion vom Sdp. 80—115° (3 mm) wurde nochmals i. V. destilliert und der reine gelbgefärbte Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  in einer Ausbeute von 8—10 g erhalten, Sdp. 77° (1 mm), Sdp. 240—241° (753 mm).

$C_{12}H_{12}$ (156,096)	Ber. C 92,26	H 7,74	Mol.-Gew. 156
	Gef. „ 91,98; 91,83	„ 7,94; 7,91	„ „ 147
	$d_4^{20} = 1,0227$ ; $n_D^{20} = 1,5885$ .		

<sup>13)</sup> A. 560, 38 (1948).

## 2. Bei 90—100° Reaktionstemperatur

1800 g Tetrahydrofuran (wasserfrei), 100 g Äthylenoxyd und 30 g Nickelcyanid (bei 170° getrocknet) wurden bei 90—100° in der üblichen Weise mit Acetylen bei 15—20 at behandelt. Es wurden 140 g Cyclooctatetraen, 40 g  $C_{10}H_{10}$  roh (Sdp. 42—60° [2 mm]) und 25 g  $C_{12}H_{12}$  roh, Sdp. 60—100° (2 mm), sowie 15 g Destillat vom Sdp. 100—120° (2 mm) erhalten. Als Rückstand blieb ein braunes Harz.  $C_{10}H_{10}$  ist durch Spuren von Azulen blaugrün,  $C_{12}H_{12}$  infolge größeren Gehaltes an Azulen blau gefärbt. Zwecks Entfernung bzw. Gewinnung des Azulens wurden die Kohlenwasserstoffe in Petroläther gelöst und mit Phosphorsäure geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wurden 30 g  $C_{10}H_{10}$  als orangegelbe und 18 g  $C_{12}H_{12}$  als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

Zur Reindarstellung von  $C_{10}H_{10}$  wurden 30 g des von Azulen befreiten Produktes Sdp. 43—50° (2 mm) in 30 ccm niedrig siedendem Petroläther durch ein Rohr, das mit 300 g Aluminiumoxyd gefüllt war, gespült und der Kohlenwasserstoff nach dem Abdampfen des Petroläthers destilliert. Er wurde als orangegelbe Flüssigkeit vom Sdp. 48 bis 50° (2 mm) in einer Ausbeute von 20 g erhalten.

Gef. C 92,47 H 7,74;  $d_4^{20} = 0,9344$ ;  $n_D^{20} = 1,5755$ .

Der gelbe Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  wurde auf die gleiche Weise aus der Fraktion vom Sdp. 60—100° (2 mm) gewonnen. Ausbeute 12—15 g vom Sdp. 73° (0,8 mm). Azulene wurden wie bei 1., da nur in sehr geringer Menge vorhanden, nicht isoliert.

Darstellung der Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{10}$  (hellgelb),  $C_{12}H_{12}$  und des Azulens

1800 g Tetrahydrofuran (wasserfrei), 100 g Äthylenoxyd und 40 g Nickelcyanid (bei 170° getrocknet) wurden in der üblichen Weise bei 120—130° mit Acetylen bei 20—25 at zur Reaktion gebracht. Katalysator und gebildetes Cupren wurden abgesaugt, Lösungsmittel sowie entstandenes Benzol und Cyclooctatetraen abdestilliert. Als Rückstand blieb ein dickes dunkelbraunes Öl, das i. V. destilliert wurde. Nach einer kleinen Zwischenfraktion (gelbgrün bis blaugrün), hauptsächlich aus  $C_{10}H_{10}$  bestehend, ging bei 55—57° (0,5 mm) ein tiefblaues Destillat (70 g) über. Es wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung von wenig Glykolen (entstanden aus dem Äthylenoxyd) mit Wasser durchgeschüttelt.

Die Reingewinnung der Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{10}$ ,  $C_{12}H_{12}$  und des Azulens aus dem Ätherrückstand wurde nach zwei Methoden vorgenommen.

## a) Durch chromatographische Absorption

Der Ätherrückstand (60 g) wurde mit der gleichen Menge Petroläther vermischt und über eine Säule von 600 g Aluminiumoxyd geschickt, die mit Petroläther nachgewaschen wurde. Die einzelnen Fraktionen

wurden getrennt aufgefangen und das Lösungsmittel verdampft. Die ersten Fraktionen hinterließen ein gelbes Öl, die folgenden Fraktionen blaugefärbte Öle bzw. kristallisiertes Azulen, das auf Ton abgepreßt und sublimiert wurde. Schmp. 97—98°. Die gelben Fraktionen wurden nach Abscheidung von wenig Naphthalin durch Abkühlen mit  $\text{CO}_2$ -Aceton destilliert und dabei 10—15 g hellgelber Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  vom Sdp. 35—40° (0,3 mm) erhalten.

Gef. C 92,48; 92,31 H 8,07; 7,88.

Die blauen Fraktionen wurden ebenfalls destilliert und eine einheitlich siedende, tiefblau gefärbte Fraktion vom Sdp. 63—65° (0,3 mm) analysiert.

Gef. C 92,48, 92,31 H 7,78, 7,80 Mol.-Gew. in Benzol 147.

In der Hauptsache bestand nach der Analyse dieser „blaue Kohlenwasserstoff“ aus  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ . Die darin enthaltene kleine Menge Azulen (etwa 3 %) macht sich in der Analyse nicht bemerkbar. Die Abtrennung des Azulens geschah nach der unter b) beschriebenen Phosphorsäuremethode, wobei aus der Petrolätherlösung der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  vom Sdp. 77—80° (1 mm) erhalten wurde.

#### b) Nach der Phosphorsäuremethode

60 g des Ätherrückstandes wurden in 300 ccm Petroläther gelöst und mit 120 ccm Phosphorsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe geschüttelt. Dabei bildete das Azulen mit Phosphorsäure eine Molekülverbindung, während die Begleitkohlenwasserstoffe im Petroläther gelöst blieben. Die rotbraune Phosphorsäurelösung wurde abgetrennt, mehrmals mit Petroläther gewaschen, und die vereinigten Petrolätherlösungen mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Der Petroläther wurde abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl i. V. destilliert. Dabei wurden 20 g hellgelber Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ , Sdp. 33—36° (0,4 mm) und 15 g  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  Sdp. 52—56° (0,2 mm) erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  (130,08) Ber. C 92,26 H 7,74

Gef. „ 92,15 „ 8,07

$d_4^{20} = 0,9400$ ;  $n_D^{20} = 1,5790$ .

Mit Kupferchlorür in Ammoniak gelöst gab der hellgelbe Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  keine Additionsverbindung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  (136,096) Ber. C 92,26 H 7,74 Mol.-Gew. 156

Gef. „ 92,50 „ 7,65 „ „ 159.

Zur Gewinnung des Azulens wurde die rotbraune Phosphorsäurelösung mit Eiswasser und Äther versetzt, die Ätherlösung säurefrei gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des



Äthers blieb das Azulen als fast feste blaue Masse zurück, die auf Ton gepreßt und sublimiert wurde. Erhalten wurden 0,292 g Azulen vom Schmp. 97—99°, während die colorimetrische Bestimmung des blauen Kohlenwasserstoffs (60 g) eine Ausbeute von 0,485 g erwarten ließ. Aus wenig Methanol umkristallisiert, wurden blaue Blättchen vom Schmp. 99—100° erhalten. Der Mischschmp. mit synthetisch hergestelltem Azulen zeigte keine Depression.

$C_{10}H_8$ (128,064)	Ber. C 93,70	H 6,30
	Gef. „ 93,64; 93,71; 93,53	„ 6,64; 6,38; 6,67.

*Trinitrobenzol*: (rotbraune Nadeln) Schmp. 167—168°.

$C_{16}H_{11}N_3O_8$ (341,45)	Ber. C 56,31	H 3,25	N 12,31
	Gef. „ 56,18	„ 3,45	„ 12,18.

*Pikrat*: braunviolette Nadeln Schmp. 144—148° (Zers.).

$C_{16}H_{11}N_3O_7$ (357,25)	Ber. C 53,79	H 3,10	N 11,76
	Gef. „ 53,70	„ 3,26	„ 11,90.

Wir konnten das Azulen aus dem „blauen Kohlenwasserstoff“ auch mit Pikrinsäure isolieren, wenn wir ihn mit einer konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Methanol versetzten und das Pikrat mit verd. Natronlauge zerlegten. Doch waren hierbei die Verluste größer als nach der Phosphorsäuremethode, wie der folgende Vergleichsversuch zeigte.

Die colorimetrische Bestimmung eines konzentrierten blauen Kohlenwasserstoffes (Sdp. 55—56° [0,2 mm]) ergab einen Gehalt von 4,8% Azulen in  $C_{12}H_{12}$ . Aus 20 g dieses Präparates (enthaltend 0,968 g Azulen) wurden über die Phosphorsäuremolekülverbindung 0,614 g reines Azulen (63,4% des colorimetrisch ermittelten Wertes) gewonnen, während über das Pikrat nur 0,444 g Azulen (46,8% des colorimetrisch ermittelten Wertes) erhalten wurden. Um die ungefähren Verluste bei der Phosphorsäuremethode festzustellen, wurden 0,222 g reines Azulen in 60 ccm Petroläther gelöst und mit 20 ccm Phosphorsäure bis zur Entfärbung geschüttelt. Nach der bereits beschriebenen Aufarbeitung wurden 0,152 g sublimiertes Azulen erhalten, entsprechend 63,5% der angewandten Menge.

## Hydrierung des orangegelben Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{10}$

### 1. Zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$

10 g Palladium-Calciumcarbonat (2proz.), in 70 ccm Methanol aufgeschlämmt, wurden mit Wasserstoff bis zur Schwarzfärbung des Katalysators in der Schüttelente behandelt. Hierauf wurde eine Lösung von 10 g  $C_{10}H_{10}$  in 50 ccm Methanol hinzugefügt und hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte gleichmäßig und war nach etwa einer Stunde beendet. Es wurden 5730 ccm  $H_2$  aufgenommen, während sich für drei Doppelbindungen 5630 ccm berechneten. Der Katalysator wurde abgesaugt, das Filtrat mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung durch Ausschütteln mit Wasser vom Methanol befreit, mit  $CaCl_2$  getrocknet und der Äther verdampft. Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei er als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 182—183° überging.

$C_{10}H_{16}$ (136,128)	Ber. C 88,15	H 11,85
	Gef. „ 88,08; 88,04	„ 12,01; 12,30
$d_4^{20} = 0,8601$ ; $n_D^{20} = 1,4830$ .		

Gegen Brom- und Permanganatlösung war der Kohlenwasserstoff nicht beständig; er reagiert mit Benzopersäure in Chloroformlösung.

## 2. Zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$

In einem Schüttelautoklaven wurde ein Gemisch aus 10 g  $C_{10}H_{10}$  (orangegebl), 5 g Raney-Nickel und 100 ccm Methanol unter einem Wasserstoffdruck von 150 at zunächst bei Raumtemperatur und später bei 170—180° hydriert, bis keine Druckabnahme mehr erfolgte. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 10 g eines flüssigen Rückstandes erhalten, der unter Atmosphärendruck fast restlos bei 185—186° als farblose Flüssigkeit überdestillierte.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_{20} \text{ (140,160) Ber. C 85,62 H 14,38} \\ \text{Gef. ,, 86,03 ,, 14,21} \\ d_4^{20} = 0,8365; n_D^{20} = 1,4581. \end{array}$$

Gegen Brom und Permanganat erwies sich der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  als gesättigt. Er wurde auch erhalten, wenn der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  unter Druck bei höherer Temperatur hydriert wurde.

## Hydrierung des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{10}$ (hellgelb)

a) Bei gewöhnlichem Druck. 4,2 g  $C_{10}H_{10}$  (hellgelb), Sdp. 35—40° (0,3 mm), wurden mit 5 g Palladium-Calciumcarbonat in 50 ccm Methanol wie üblich hydriert. Innerhalb 30 Minuten wurden 1065 ccm Wasserstoff aufgenommen. Danach wurde die Aufnahme wesentlich langsamer und kam nach 45 Minuten völlig zum Stillstand. Insgesamt wurden 1130 ccm  $H_2$  aufgenommen, entsprechend der Hydrierung von etwa 1,5 Doppelbindungen (für eine Doppelbindung, ber. 777 ccm  $H_2$ ). Gegen Permanganat und Brom erwies sich das Hydrierprodukt als ungesättigt.

b) Unter erhöhtem Druck. 8 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 5 g Raney-Nickel in 80 ccm Methanol bei 130—140° und 200 at Wasserstoffdruck hydriert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff hatte einen Sdp. von 23—25° (0,4 mm) bzw. 175 bis 179° (755 mm).

$$\begin{array}{l} C_{10}H_{20} \text{ (140,16) Ber. C 85,62 H 14,38} \\ \text{Gef. ,, 85,86 ,, 14,07} \\ n_D^{20} = 1,4522. \end{array}$$

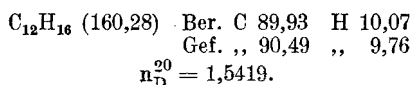
Der farblose Kohlenwasserstoff ist gesättigt.

## Hydrierung des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$

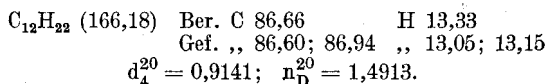
a) 2 g  $C_{12}H_{12}$  wurden in einer Schüttelente mit 0,2 g Platinmohr in 30 ccm Eisessig in der üblichen Weise hydriert. Es wurde die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach der Aufarbeitung wurden 2 g eines gelben Öles erhalten, das aus dem Kugelrohr bei 0,2 mm und 75—85° (Luftbad) überdestillierte.

$$\begin{array}{l} C_{12}H_{14} \text{ (158,112) Ber. C 91,08 H 8,92} \\ \text{Gef. ,, 90,89 ,, 8,90} \\ n_D^{20} = 1,5608. \end{array}$$

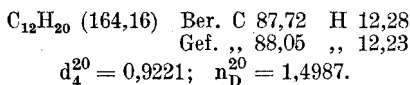
b) 1 g  $C_{12}H_{12}$  wurden mit 2 g Palladium-Calciumcarbonat (2proz.) in der üblichen Weise in der Schüttelente hydriert. Nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene farblose Öl ging bei 95—100° (Bad) und 1 mm über. Sdp. 240—241° (755 mm).



c) 8 g  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  wurden in einem 250 ccm-Autoklaven mit 80 ccm Methanol und 5 g Raney-Nickel bei 130–140° und 150 at Wasserstoffdruck hydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Hydrierprodukt als farbloses terpenartig riechendes Öl vom Sdp. 62–63° (0,4 mm) bzw. 240–241° (755 mm) erhalten.



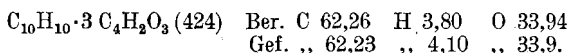
d) 13 g  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit 5 g Raney-Nickel unter 100 at Wasserstoffdruck bei Raumtemperatur bis zur Druckkonstanz hydriert. Hierauf wurde auf 160° aufgeheizt und weiter hydriert. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Hydrierprodukt (13 g) wurde zuerst i. V. und dann bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 101–104° (11 mm) bzw. Sdp. 240–242° (763 mm).



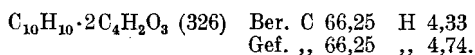
### Maleinsäureaddukt des orangegelben Kohlenwasserstoffes



2 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 3 g Maleinsäureanhydrid im Ölbad auf 130–140° erhitzt. Nach 30 Minuten kristallisierte das Addukt in farblosen Nadeln aus. Der Kristallbrei wurde mit Aceton erwärmt, und die unlöslichen Kristalle wurden abgesaugt. Die farblose Additionsverbindung war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich bzw. unlöslich. Ausbeute 1,136 g, das sind 18% d. Th.



0,126 g Addukt wurden in 25 ccm n/10-Natronlauge heiß gelöst, die Lösung abgekühlt und die überschüssige Natronlauge mit n/10 Schwefelsäure zurücktitriert. Verbraucht wurden 17,7 ccm n/10-NaOH, während die Aufspaltung zu einer Hexacarbonsäure 17,8 ccm verlangen würde. 0,358 g Addukt in der gleichen Weise behandelt, verbrauchten 50,6 ccm n/10 NaOH, ber. 50,5 ccm. Die erhaltene Hexacarbonsäure ist in Wasser leicht löslich. Außer dem Addukt mit 3 Mol Maleinsäureanhydrid, entstand noch ein Addukt mit 2 Mol Maleinsäureanhydrid, das aus der Aceton-Mutterlauge gewonnen wurde und sich aus Aceton umkristallisieren ließ.



### Maleinsäureaddukt des hellgelben Kohlenwasserstoffes



2 g des Kohlenwasserstoffes wurden wie oben mit 3 g Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Es wurden 0,847 g des Adduktes  $\text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot 3 \text{ C}_4\text{H}_2\text{O}_3$  erhalten, das sind 13% d. Th.

### Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ und Benzopersäure

18 g des Kohlenwasserstoffes  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  vom Sdp. 77° (1 mm) wurden bei Raumtemperatur mit 450 ccm 4,5proz. Benzopersäurelösung in Chloroform versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Chloroformlösung wurde mit verdünnter NaOH und

Wasser ausgeschüttelt und mit  $\text{CaCl}_2$  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.  $255^\circ$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  (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.