

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Herrn Dr. Müller
I. Aktiengesellschaft,
Abteilung T.,
Main-Höchst.

Dr.Ni/Kr. 2.II.1937

1131

MC/Op.190

11. Februar 1937.J0.

Labor.-Mitteilung über *bei der Chloropren-Herstellung*
auftretendes Nebenprodukt (Dr.Mayer vom 22.10.1936)

Wir erhielten von 2.II.1937 und haben bei der
Nachprüfung der *angestellt*, dass bei uns ein Versehen
passiert ist. Bei *findet sich* folgendes Schreiben,
das dem Bericht angehängt sein sollte:

"Nachtrag:

Die Arbeit wurde ausgeführt vom Juni - Oktober 1936.
Es wird uns jetzt - nach Fertigstellung dieses Berichtes -
eine vertrauliche Anmeldung von Höchst 55 700 vom 5.8.1936,
Verfahren zur Darstellung von Ketoderivaten des Cyclohexens,
bekannt, die sich im wesentlichen mit dem Inhalt dieses Berichtes
deckt."

2. November 1936

gez. Mayer."

Durch ein nicht mehr aufzuklärendes Versehen ist es unterblieben, den
ausgegebenen Exemplaren des Berichtes diesen Nachtrag anzufügen.

Wir bedauern das Vorkommnis, möchten aber feststellen, dass
nach Obigem Herrn Dr. Mayer kein Vorwurf in der Angelegenheit trifft.

Wir werden an alle Empfänger des Berichtes je
ausgeben, mit der Bitte, ihn dem Bericht
ein Exemplar bei.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Fahrenhorst gez.ppa.

Mayer.

I. G. Ludwigshafen

8161

Stickstoff-Abteilung

An Stickstoff-Direktion, Op,
Frau Dr. Schneehagen, Op,
Am Laboratorium, Op.

Herrn Dr. Müller-Cunradi

Ihre Nachricht vom

+

Unsere Zeichen

MG/Op.190

11

JÖ.

versandten Ihnen die Labor.-Mitteilung
des bei Propren-Herstellung auftretendes Nebenprodukt
Herrn Dr. Mayer vom 22. Oktober 1936.

Wie sich jetzt erst herausstellt, ist es durch ein Versehen
unterblieben, diesem Bericht einen damals von Herrn Dr. Mayer
gelieferten Nachtrag anzufügen. Wir übersenden Ihnen diesen jetzt,
mit der Bitte, ihn dem Bericht beizuheften.

Anlage.

Müller-Cunradi

12. 2. 37.

8162

Schreiben Höchst 2. 2. 37. St. Ni. Hr.

M

Bericht von Herrn Dr. Vollmann vom 27.
mir nicht bekannt.

in Höchstes Pat. Anm. vom J. G. Buchausch
15. 9. 36 ist mir am 27. Okt. 36 zur Einrich-
nahme zugegangen. Es ist richtig, dass
in meinem Bericht vom 22. Okt. 36.
auf die Höchstes Priorität hingewiesen
ist.

Mayer

I. G. Höchst

Direktions-Abteilung T

8163

Einschreiben!

Herrn Dr. Müller-Cunradi
I.G. Farbenindustrie Akt. Ges.
Werk: Oppau.

M

M. Dr. Mayer

12.2.37

Ihre Nachricht vom	Uhr	Tag
. / .	dr.	bruar 1937.

Wir haben mit Interesse den Bericht des Herrn Dr. Mayer über ein Nebenprodukt der Chloroprenherstellung gelesen. Der Inhalt dieses Berichtes stimmt völlig überein mit einem gleichartigen Bericht unseres Herrn Dr. Vollmann vom 27.5.36, welchen wir Ihnen anliegend zur Kenntnis geben.

Auf Grund unserer im letztgenannten Bericht geschilderten Arbeiten haben wir am 4.8.36 die Patentanmeldung J 55 700 vom 5.8.36 eingereicht, in welcher allgemein die Addition von 1,3-Dienen an α - β -ungesättigte Ketone beansprucht wird. Soweit aus den Prüfungsbefunden zu schliessen ist, kann mit der Erteilung dieses Patentes gerechnet werden.

Die Patentanmeldung ist am 15.9.36 in den I.G.-Austausch eingereicht. Beste Ihnen daher zurzeit der Abfassung des Berichtes zum mindesten jedoch zurzeit des Austausches bekannt sein. Einen Hinweis auf diese Sachlage vermerkt auch in dem Bericht Ihres Herrn Dr. Mayer. Zurzeit sind unsere Arbeiten auf Grundlage der genannten Anmeldung, welche wir vor kurzem durch weitere Beispiele ergänzt haben, fortgeführt worden, u.a. haben wir α -Terpineol und ähnliche Alkohole, Cyclohexylketone und Carbinole in Mengen bis zu einigen Kilogramm dargestellt und sind mit der weiteren Bearbeitung aller sich bietenden Möglichkeiten beschäftigt.

DIREKTIONS-ABTEILUNG T

M

1-Acetyl-4-chlor- Δ^3 -cyclohexen, ein Nebenprodukt der
technischen Chloroprenengewinnung.

Chloropren (2-Chlor-butadien-1-3) wird technisch nach dem bekannten Verfahren von Dupont ¹⁾ durch Addition von Chlorwasserstoff an Monovinylacetylen (im Folgenden Mova genannt) dargestellt. Von den möglichen praktischen Ausführungsformen für diese Addition hat sich am besten bewährt das Durchleiten von Mova durch eine wässrige 15 %ige Salzsäure mit einem Kupferchloridgehalt von etwa 15 %. Aus dem rundlaufenden Mova wird das entstandene Chloropren kontinuierlich auskondensiert und kontinuierlich gereinigt. Einzelheiten und Ausbeuteangaben hierzu vergleiche Bericht Dr. E. Eggert ²⁾.

Nach längerem Betrieb der Chloroprenapparatur scheidet sich über dem 40° warmen wässrigen Salzsäure-Kupferchloridgehalt ein bräunliches Öl ab, welches von Zeit zu Zeit an einer hierfür vorgesehenen Abzapfstelle entfernt wird. Die anfallende Menge an diesem Rohöl beträgt 3 - 5 % des erzeugten Reinchloroprens. Bei der Destillation erhält man folgende Fraktionen:

Fraktion 1)	5 - 10 % Mova
2)	20 - 25 % Chloropren
3)	10 - 15 % Wasser
4)	10 - 15 % Dichlorbuten
5)	20 - 25 % chlorhaltiges ungesättigtes Öl
	<u>von Kp. 10 - 105 - 115°</u>
6)	5 - 10 % Rückstand (viel Kupfersalz neben wenig Polymerisationsprodukten)

Die Fraktionen 1 und 2 werden der Chloroprenapparatur wieder zugeführt. Der noch verbleibende Rest besteht, abgesehen von Wasser und den Kupfersalzen, überwiegend aus der konstant siedenden Fraktion 5 neben nur halbsoviel Dichlorbutengehälsch.

Da bei einer eventuellen großtechnischen Chloroprenherzeugung der Anfall an "Fraktion 5" ganz beträchtlich wäre (1,6 - 2 % des erzeugten Chloroprens ¹⁾) haben wir das Produkt eingehend untersucht um über seine chemische Natur Klarheit zu gewinnen und Möglichkeiten zur Vermeidung seiner Entstehung oder aber zu seiner nutzbringenden Verwertung zu finden.

1) Dupont, A.P. 1950434 und andere; D.R.P. 583708.

2) Interner Sonderbericht Dr. E. Eggert vom 15.5.35.

Der Siedepunkt des Produktes (=Fraktion 5) liegt bei 110° / 10 mm; etwa 235° (unter geringer Abspaltung von Chlorwasserstoff) bei 750 mm. Das anfangs wasserhelle Produkt färbt sich beim Stehen gelblich. $D_{20}^{20} = 1,1160$.

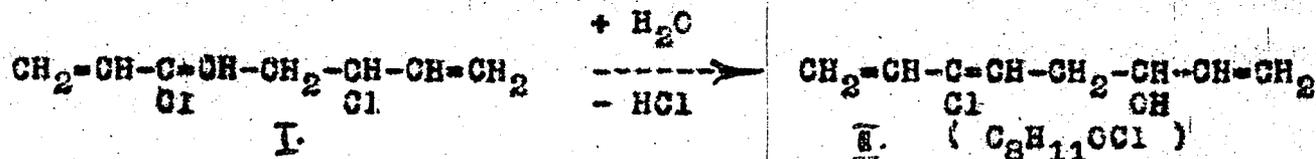
Die Zusammensetzung ergab sich nach den Analysen zu

C = 61,26 %	Für $C_8H_{11}OCl$ berechnet :	C = 60,56 %
H = 7,75 %		H = 6,99 %
Cl = 29,20 %		Cl = 32,36 %

91,21 % ; Das Produkt ist also kein Chlorkohlenwasserstoff sondern es enthält Sauerstoff.

Das Molekulargewicht wurde zu 158,6 und 164 gefunden; für die aus den Analysenwerten errechnete Formel $C_8H_{11}OCl$ ergibt sich ein Molekulargewicht von 158,5.

Auf Grund dieser Befunde glaubten wir zunächst, dass ein Chlor-ektatrienol (Formel II, oder Isomere) vorläge, entstanden aus dimerem Chloropren (z.B.I) durch Verseifung des nicht an die Doppelbindung geknüpften Chlors:



Bei der weiteren Prüfung stellte sich aber heraus, dass kein Hydroxyl- und auch kein Aether-sauerstoff, sondern eine normale Keto-gruppe enthalten ist. Schon beim Vermischen des Produktes der "Fraktion 5" mit Phenylhydrazin bei Raumtemperatur tritt allmähliche Erwärmung und nach kurzer Zeit Trübung unter Wasserabscheidung ein. Das Phenylhydrazon ist bei Raumtemperatur ölig. Dagegen kristallisiert das Semikarbazon aus Sprit in farblosen Nadelchen von F. 185° . Es lieferte bei der Analyse den für ein Semikarbazon eines Chlorketons $C_8H_{11}OCl$ berechneten N- und Cl-gehalt:

Gefunden : N = 19,60%, Cl = 17,10%.

Für $C_{19}H_{14}ON_3Cl$ berechnet : N = 19,49%, Cl = 16,44%.

Ueber die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen gab die Hydrierung des Chlorketons mit Palladium in Alkohol bei Gegenwart von Kaliumacetat bei $20 - 35^{\circ}$ unter gewöhnlichem Druck Aufschluss. Es wurden hierbei für 1 Mol Chlorketon (158,5) 2 Mol Wasserstoff aufgenommen, wovon 1 Mol zur quantitativen Eliminierung des Chlors verbraucht werden. Das chlorfreie, unter gewöhnlichem Druck kon-

stant bei 179 - 180° siedende Hydrierungsprodukt zeigte genau wie das Ausgangsmaterial normale Ketonreaktionen (Semikarbazon fbl. glänzende Blätter vom F. 177°). Das zweite Mol Wasserstoff war also, nachdem die Ketogruppe unverändert geblieben ist, zur Hydrierung einer Doppelbindung verbraucht worden. Das hydrierte chlorfreie Keton erwies sich gegenüber Brom in Eisessig als gesättigt; Aus den Analysenergebnissen ergab sich die Zusammensetzung des hydrierten Ketons zu $C_8H_{14}O$:

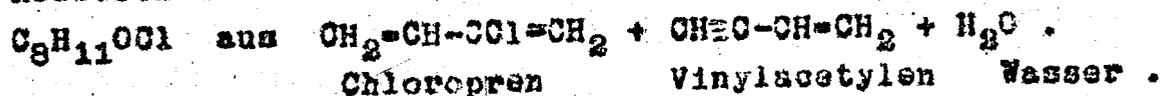
Gefunden : C = 76,49 %, H = 11,29 %.

Für $C_8H_{14}O$ berechnet : C = 76,13 %, H = 11,19 %.

Zusammensetzung und Eigenschaften des hydrierten Ketons und seines Semikarbazons deuteten darauf hin, dass in ihm das bekannte Hexahydro-acetophenon (Acetyl-Cyclohexan) vorliegen könnte. Dass diese Auffassung tatsächlich zutrifft, liess sich durch das Resultat der Oxydation mit Hypochloritlösung beweisen, wobei mit guter Ausbeute die bekannte Cyclohexan-karbonsäure (Fp. 30°, Kp. 233 - 235°, Amid farblose Nadeln aus Wasser, Fp. 184°) erhalten wurde.

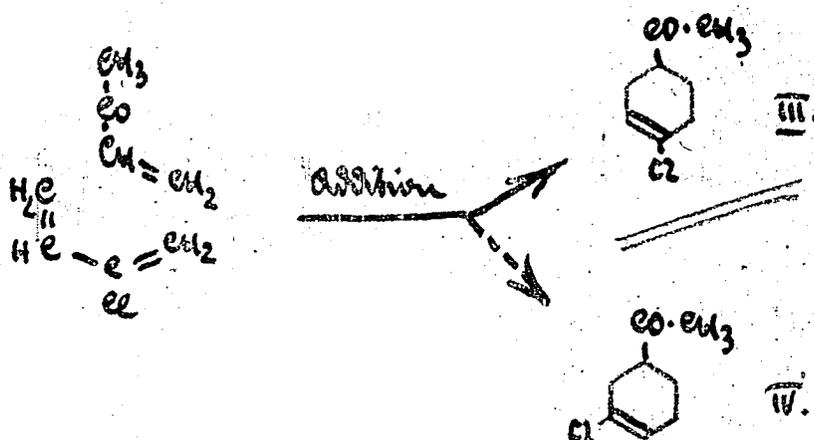
Im Ausgangsprodukt, dem Chlorketon der Fraktion 5, musste demnach ein Chlor-cyclohexenyl-methyl-keton (Chlor-tetrahydroacetophenon) vorliegen.

Die Entstehung dieses Ketons unter den Bedingungen der Chloroprensynthese lässt auf die in der folgenden Formelreihe wiedergegebene Reaktionssumme schliessen:



Die einfachste Erklärung für diese Bildungsweise ist die Annahme, dass primär aus Vinylacetylen und Wasser im wässrigen Salzsäure-Kupferchlorür-Kontakt neben überwiegend Chloropren eine geringe Menge Vinyl-methylketon entsteht ¹⁾ und dieses mit dem überschüssigen Chloropren nach Diels reagiert im Sinne der Formulierung

1) Die Bildung von Vinyl-methylketon aus Vinylacetylen in Gegenwart von Hg SO₄ in schwefelsaurer Lösung ist bekannt. Dupont A.P. 1 896 161 (1930).



Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung liess sich durch das glatte Gelingen der Synthese des Chlorcyclohexenyl-methylketons aus den Komponenten Vinylmethyl-keton und Chloropren leicht erbringen. Das cyclische Keton wird mit Ausbeuten von über 86 % d.Th. durch Erwärmen der Komponenten unter Rückfluss während einiger Stunden mühelos erhalten. Es erwies sich nach seinen Eigenschaften und denjenigen des Semikarbazons (P. 185°, Misch-F. ohne Depression) als identisch mit dem Produkt der Fraktion 5a.

Die Addition im Sinne der obigen Formulierung könnte theoretisch 2 Isomere liefern (I und II, unterschieden durch die Stellung des Chlors). Anhaltspunkte für das Vorliegen eines solchen Isomeren-gemisches haben sich bisher nicht ergeben (konstanter Schmelzpunkt des Semikarbazons!); das Produkt ist vielmehr einheitlich und ist aus Analogiegründen ¹⁾ als 4-Chlor-1-acetyl- Δ^3 -cyclohexan (Formel I) anzusprechen.

Obwohl die Dielsche Synthese, d.h. die Anlagerung von 1-3-Dienen an Verbindungen mit reaktionsfähiger Doppelbindung, in zahlreichen Variationen durchgeführt und in der Literatur beschrieben worden ist, liessen sich Analogiebeispiele mit α - β -ungesättigten Ketonen in der Literatur nicht finden. Es könnte im Gegen-

1) Isopren und Acrylsäure geben bei Addition nur β -Methyl-cyclohexyl-karbonsäure. (Diels, A. 3

teil aus dem Centralblattreferat ¹⁾ einer Arbeit von H. P. Linstead ²⁾ geschlossen werden, dass solche Ketone für die Dielsche Synthese wenig geeignet sind, denn es heisst dort: "Verfasser hat gefunden, dass α -ungesättigte Ketone mit Dienen nicht reagieren unter Bedingungen, die bei ungesättigten Aldehyden zum Erfolg führen."

Es liess sich aber nicht zeigen, dass α - β -ungesättigte Ketone praktisch ebensolch mit Dienen reagieren, wie dies für ungesättigte Aldehyde, Karbonsäuren, Karbonsäureester und Nitrile bekannt ist. So ergab ein Ansatz aus 810 g Butadien und 1100 g Vinylmethylketon durch 10-stündiges Erwärmen auf 60 - 90° in einem eisernen Autoklaven (Druck bis 5,5 atü) 1860 g = 94 % d.Th. an dem bisher unbekanntem 1-Acetyl- Δ^3 -cyclohexen (Kp.₆ = 80°; Kp.₇₅₀ = 185°). Im Hinblick auf die leichte Darstellungsmöglichkeit derartiger Verbindungen wird vorgeschlagen, die Kondensation α - β -ungesättigter Ketone mit Dienen - unter Hinweis auf die obengeschilderte Sachlage - zu Patent anzumelden, wenn auch praktische Verwendungsmöglichkeiten für die erhältlichen Verbindungen z.Zt. noch nicht bekannt sind. Solche Verwendungsmöglichkeiten zu finden ist das Ziel weiterer beabsichtigter Arbeiten.

27.V.36.

H. Villmann

1) C. 1935, I, 3898.

2) R. P. Linstead, J. Oil Colour Chemists' Ass. 18, 107-113 (1935).