

Cyclisierung acetylenischer Verbindungen

Von W. Reppe†, N. v. Kutepow und A. Magin[*]

Herrn Professor B. Timm zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach einem neuen Verfahren hergestelltes preiswertes Acetylen kann mit Äthylen als Ausgangsprodukt für einige organische Großprodukte konkurrieren. Katalytische Cyclisierungsreaktionen liefern Hydrochinon und methylsubstituierte Hydrochinone, die wertvolle industrielle Vor- und Zwischenprodukte sind.

1. Einleitung

Die schnelle Entwicklung der Petrochemie – bedingt durch den zunehmenden Treib- und Brennstoffbedarf – hat zu einer wachsenden Produktion von wertvollen chemischen Stoffen geführt. Zur Petrochemie gehört neben der Erzeugung organischer Grundprodukte im technischen Maßstab (Olefine, Diene, Polyolefine, Acetylene, Aromaten und andere Produkte) auch die Entwicklung neuer katalytischer und thermischer Verfahren, die von Erdöl und Erdgas ausgehen. Dies führte unter anderem zur Entwicklung neuer Acetylenverfahren mit dem Ziel, die „Acetylenchemie“ gegenüber der „Olefinchemie“ wieder konkurrenzfähig zu machen.

Acetylen war vor einiger Zeit ein unersetzbarer Ausgangsstoff für die Herstellung vieler organischer Großprodukte, z.B. Vinyläther, Vinylester, Vinylchlorid, Acrylverbindungen und Acetaldehyd. In der Blütezeit der Acetylenchemie stand die Äthylenchemie am Anfang ihrer Entwicklung, da Äthylen teurer als Acetylen war und mengenmäßig nicht ausreichte. Äthylen wurde z.T. umständlich gewonnen, z.B. durch Tieftemperatur-Destillation von Kokereigas, durch partielle Hydrierung von Acetylen oder aus Acetylen über Acetaldehyd und Äthanol.

Durch Crackanlagen mit riesigen Kapazitäten sind Äthylen und seine Homologe sehr billige Rohstoffe geworden. Viele Produkte auf Acetylenbasis wurden

durch Auffindung neuer Verfahren auf Äthylenbasis umgestellt. Zu diesen neuen Verfahren gehören beispielsweise: Acetaldehyd nach *Wacker*, Vinylchlorid durch Oxychlorierung, Vinylacetat aus Äthylen, Sauerstoff und Essigsäure, Acrylsäure durch Oxidation von Propen und Acrylnitril nach *Sohio*. Nachdem kaum zu erwarten ist, daß Äthylen noch billiger wird, könnte die Acetylenchemie mit der Äthylenchemie konkurrieren, wenn der Acetylenpreis in die Nähe des Äthylenpreises rücken würde. Dazu kommt als Vorzug der Acetylenchemie, daß Umsetzungen mit den äußerst reaktionsfreudigen Alkinverbindungen schneller und ergiebiger ablaufen als mit den im allgemeinen reaktionsträgeren Olefinen.

2. Acetylendarstellung

Die bei der BASF zur technischen Reife entwickelten Verfahren zur Darstellung von Acetylen^[1,2] durch Spaltung von Leichtbenzin oder Methan mit Sauerstoff in einem Brenner arbeiten billiger als das Carbidverfahren. Dieses Spaltacetylen kann aber bei noch so preiswerten Rohstoffen nicht mit Äthylen preislich konkurrieren. Daher wurde bei der BASF ein weiteres Verfahren, das Tauchflammenverfahren^[1], ausgearbeitet. Dabei wird Rohöl mit einer in einen Rohölsumpf eintauchenden, mit Sauerstoff gespeisten Flamme vergast und das entstehende acetylenhaltige Spaltgas durch das umgebende Öl abgeschreckt. Das

[*] Prof. Dr. W. Reppe†, Dr. N. v. Kutepow und A. Magin
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen/Rhein

[1] H. Friz, *Chemie-Ing.-Techn.* 40, 99 (1968).

[2] G. Dümgen, F. Neumayr, W. Teltschik u. U. Wagner, *Chemie-Ing.-Techn.* 40, 1004 (1968).

Tauchflammenverfahren ist wirtschaftlich, weil man jedes beliebige Rohöl verwenden und den als Nebenprodukt entstehenden Ruß als Öl-Ruß-Suspension wieder dem Tauchbrenner zur Verbrennung zuführen kann. Das Tauchflammenverfahren liefert neben Acetylen etwa die gleiche Menge Äthylen und Synthesegas. Aufgrund der bisher durchgeführten Versuche kann damit gerechnet werden, daß man nach dem Tauchflammenverfahren im großtechnischen Maßstab einen Acetylenpreis erzielen wird, bei dem Verfahren auf Acetylenbasis mit Verfahren auf Äthylenbasis konkurrieren können.

3. Cyclisierungsreaktionen

Auf Basis Acetylen oder substituierter Alkinderivate gibt es einige Cyclisierungsreaktionen, die aber noch keine technische Anwendung gefunden haben. Zu den Produkten solcher Cyclisierungen gehören z. B. Cyclooctatetraen^[3,4], Benzol^[5], substituierte Benzole^[5] wie Trishydroxymethylbenzol und andere aromatische Verbindungen. Nachdem Benzol und seine Homologen durch katalytische Dehydrierung geradkettiger Paraffine nach dem Hydroforming-Prozeß billig und in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, wird die katalytische Cyclisierung von Acetylen zu Benzol nach Reppe^[5] in Gegenwart von Carbonylnickel-Phosphin-Komplexen wie $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ als Katalysatoren auch bei dem zu erwartenden günstigeren Acetylenpreis nicht angewendet werden. Demgegenüber wird die Cyclooctatetraen-Synthese nach Reppe mit sinkendem Acetylenpreis aussichtsreicher, zumal sie mit einer Ausbeute von 70%, bezogen auf Acetylen, abläuft, und der Aufwand an Material- und Fertigungskosten gering ist.

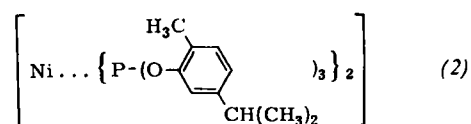
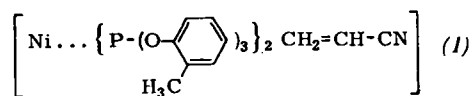
Die in den vierziger Jahren entdeckte katalytische Cyclisierung von Alkinverbindungen nach Reppe lieferte mit Propargylalkohol^[5] in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ als Katalysator in nahezu quantitativer Ausbeute ein Gemisch aus 1,3,5- und 1,2,4-Trishydroxymethylbenzol (etwa im Verhältnis 1:1). Das Gemisch läßt sich leicht mit Salpetersäure zu Trimesin- bzw. Trimellithsäure oxidieren. Die Cyclisierung von Propargylalkohol ist stark exotherm und verläuft so stürmisch, daß man sie nur bei starker Verdünnung, z. B. mit Benzol, und bei vorsichtiger Zugabe von Propargylalkohol beherrschen kann. Neuere Untersuchungen^[6] haben gezeigt, daß sie sich sehr leicht steuern läßt und bei guten Ausbeuten praktisch ohne Harzbildung abläuft, wenn man statt der Carbonylnickel-Phosphin-Komplexe carbonylfreie Phosphit- oder Thiophosphitnickel(0)-Komplexe wie Acrylnitrilbis(tri-*o*-kresylphosphit)nickel(0) (1) und Bis(trithymylphosphit)nickel(0) (2) oder ähnlich gebaute Nickel(0)-Komplexe als Katalysatoren verwendet.

[3] G. Schröder: Cyclooctatetraen, Verlag Chemie, Weinheim 1965.

[4] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 3 (1948).

[5] W. Reppe u. W. J. Schweckendieck, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948).

[6] N. v. Kutepow u. F. Meier, DBP 1159 951 (1961), BASF.



Besonders aktive Katalysatoren sind solche Nickel(0)-Komplexe, bei denen die Liganden in *o*-Stellung zum Heteroatom, das die organischen Reste an das P-Atom bindet, einen verzweigten oder großvolumigen (z. B. Isopropyl-, tert.-Butyl-, *o*-Biphenyl-Substituenten) tragen.

Zur Cyclisierung der Alkinverbindungen mit den beschriebenen Nickel-Komplexen wird eine Lösung des Katalysators z. B. in Benzol auf 70 °C erwärmt und die Alkinverbindung langsam dazu gegeben. Die Reaktion, die meistens sofort beginnt, kann durch weitere Zugabe der Katalysatorlösung und der Alkinverbindung so gesteuert werden, daß die Reaktionstemperatur von 70–80 °C ohne Außenheizung aufrechterhalten werden kann. Dieses Verfahren ist mit wenigen Ausnahmen auf alle Alkinderivate anwendbar, die abgesehen von der CC-Dreifachbindung gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind oder zusätzlich funktionelle Gruppen tragen, z. B. Alkinole, Alkinyläther, Alkin-carbonsäuren und -ester, Alkinylamine und Alkindiole. In Tabelle 1 sind Beispiele über die cyclische Trimerisierung von Acetylenverbindungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Cyclische Trimerisierungsprodukte von Alkinverbindungen.

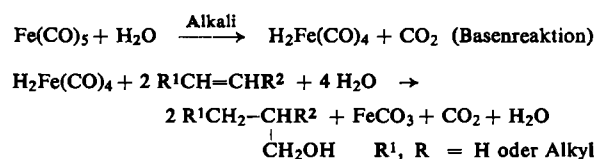
Alkinverbindung	Cyclisierungsprodukt(e)	Ausb. (%)
2-Methyl-1-buten-3-in	1,3,5-Triisopropenylbenzol	50
	1,2,4-Triisopropenylbenzol	
Propargylalkohol	1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzol	95 (1:1)
	1,2,4-Tris(hydroxymethyl)benzol	
3-Butin-2-ol	1,3,5-Tris(α-hydroxyäthyl)benzol	89 (1:1)
	1,2,4-Tris(α-hydroxyäthyl)benzol	
2-Methyl-3-buten-2-ol	1,3,5-Tris(α-hydroxy-α-methyl-äthyl)benzol	93
Propiolsäuremethylester	Trimesinsäure	85
	Trimellithsäure	
<i>N,N</i> -Dimethyl-2-propinyl-1-amin	1,3,5-Tris(dimethylaminomethyl)benzol	67
<i>N,N</i> -Diäthyl-3-butenyl-1-amin	1,3,5-Tris(α-diäthyl-amino-äthyl)benzol	93
Propargyläthyläther	1,3,5-Tris(äthoxymethyl)benzol	77 (1:1)
	1,2,4-Tris(äthoxymethyl)benzol	
1,4-Butindiol dimethyläther	Hexakis(methoxymethyl)benzol	72
1,4-Butindiol	Hexamethylbenzol	10–15

Die cyclisierende Trimerisierung von Alkinverbindungen läuft nicht in allen Fällen mit guten Ausbeuten ab. Propargylchlorid läßt sich z. B. überhaupt nicht und Propargylaldehyd nur mit sehr geringen Ausbeuten zu Benzoltricarbaldehyd cyclisieren. Auch die cyclische Trimerisierung von Alkindiolen und ihren Derivaten ergibt teilweise unbefriedigende Ausbeuten (siehe Tabelle 1).

Diese Cyclisierungsreaktionen gewinnen nicht nur durch die Verbilligung der Alkinverbindungen an Bedeutung, sondern auch durch den allgemeinen Trend der Entwicklung neuer katalytischer Verfahren zur Herstellung aromatischer Verbindungen. Teilweise ist dies durch die immer noch zunehmende Stilllegung von städtischen Gaswerken und den damit verbundenen Rückgang des Teerproduktenanfalls ausgelöst worden. Die Synthesen von Hydrochinon aus Acetylen, Kohlenoxid und Wasser und von methylsubstituierten Hydrochinonen aus Propin, 2-Butin, Kohlenoxid und Wasser, die bereits früher bearbeitet worden waren, wurden von neuem aufgegriffen und unter Benutzung der Erfahrungen, die man beim Arbeiten mit Acetylen unter hohen Drücken gesammelt hatte, weiterentwickelt.

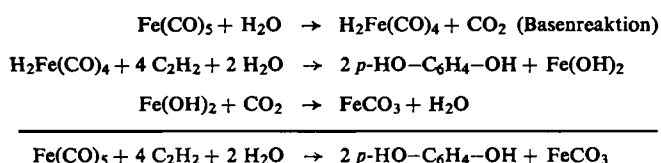
3.1. Hydrochinon-Synthese

Anfang der vierziger Jahre fand Reppe^[7], daß Acetylen und Pentacarbonylisen in wäßrig-alkoholischer Lösung bei niedrigen Temperaturen und Drücken (50–80 °C, 20–25 atm) Hydrochinon ergeben. Dieser Reaktionsverlauf war überraschend. In Analogie zu der Alkohol-Synthese nach Reppe^[8]



hatte man ausgehend von Acetylen, Pentacarbonylisen und Wasser die Bildung von ungesättigten Alkoholen erwartet.

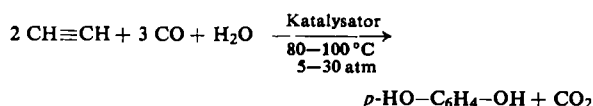
Die Hydrochinon-Synthese verläuft ebenfalls über die „Basenreaktion“ und bezogen auf Pentacarbonylisen stöchiometrisch; sie wird deshalb durch Zusatz von basischen Stoffen, vor allem von Aminen, begünstigt. Allerdings ist die Gegenwart einer Base nicht unbedingt erforderlich; die Hydrochinonbildung findet auch in Gegenwart hydroxygruppenhaltiger Verbindungen wie Wasser und Alkoholen statt. Folgende Bruttogleichungen veranschaulichen den Reaktionsablauf der stöchiometrischen Hydrochinon-Synthese^[7]:



Bei Verwendung von Basen liegen die Hydrochinon-Ausbeuten bezogen auf Acetylen oder auf alkylsubstituierte Alkine bei ca. 30 %^[9].

Wie bei allen Carbonylierungsreaktionen war man bestrebt, die Hydrochinon-Synthese katalytisch ablaufen zu lassen, d. h. anstelle von Carbonylisen als Kohlenoxidspender weitgehend Kohlenoxidgas unter Druck in Gegenwart von Carbonylisen als Katalysator zu verwenden.

Nach Reppe kann die Hydrochinon-Synthese in Gegenwart komplexer Salze wie z. B. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ teilweise auch katalytisch^[10] ablaufen.



Der größte Teil des Kohlenoxids wird nach wie vor vom Carbonylmetall geliefert. Die Ausbeute an Hydrochinon bezogen auf Acetylen beträgt bei diesem Verfahren 35–50 %.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen, z. B. durch Anhebung des Reaktionsdruckes auf 600–700 atm, des Acetylenpartialdruckes auf ca. 70 atm und der Temperatur auf über 170 °C, ferner durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel (z. B. Dioxan) und Dosierung des Wassers entsprechend der Umsetzung, beispielsweise durch Zugabe von wasserabspaltenden Salzhydraten, gelang es, die Hydrochinon-Synthese zunächst in diskontinuierlichen Versuchen weitgehend zu verbessern^[11]. Mit diesen Maßnahmen konnten gegenüber dem eingangs beschriebenen Verfahren höhere Ausbeuten an Hydrochinon (maximal 70 % bezogen auf Acetylen) erzielt werden. Gleichzeitig wurde bei diesem Verfahren ein Großteil des erforderlichen Kohlenoxids aus dem Kohlenoxidgas und nicht aus dem gleichzeitig als Katalysator dienenden Pentacarbonylisen gedeckt. Als Nebenprodukte der Hydrochinon-Synthese entstehen Acrylsäure, Ester der Hydracrylsäure mit der Acrylsäure, eisenhaltige Polyacrylate, Bernsteinsäure und andere Säuren.

Zur Zeit übertragen wir die Erfahrungen und Ergebnisse aus den diskontinuierlichen Hydrochinon-Versuchen auf eine kontinuierliche Betriebsweise in kleineren Reaktionstürmen. Die Abtrennung des Hydrochinons aus dem Rohprodukt läßt sich nach verschiedenen Trennmethoden durchführen, beispielsweise durch Umkristallisieren aus Wasser nach Abdestillieren des Lösungsmittels. Ein besonders reines Hydrochinon erhält man, wenn das Lösungsmittel Dioxan zusammen mit Wasser und Pentacarbonylisen abdestilliert, das zurückbleibende verunreinigte Hydrochinon im Vakuum sublimiert und das Sublimat mit Toluol kalt verrührt wird.

Ein Vorzug der Hydrochinon-Synthese mit Pentacarbonylisen als Katalysator ist sein niedriger Preis

[7] W. Reppe u. H. Vetter, Liebigs Ann. Chem. 582, 133 (1953).

[8] N. v. Kutepow u. H. Kindler, Angew. Chem. 72, 802 (1960).

[9] W. Reppe u. A. Magin, DBP 870698 (1944), BASF.

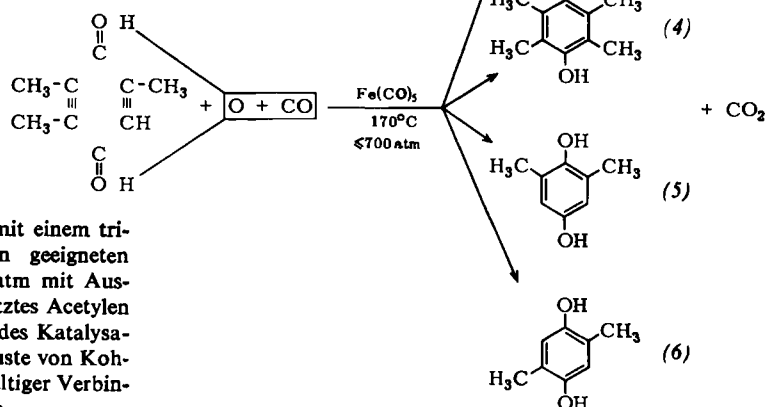
[10] W. Reppe, DBP 874910 (1951), BASF.

[11] W. Reppe u. A. Magin, DBP 1232974 (1965), BASF.

gegenüber dem Preis anderer Katalysatoren, z.B. der Ruthenium- und Rhodiumverbindungen.

Howk und Sauer^[12] ließen Acetylen und Kohlenoxid in Anwesenheit eines Halogenids, Carbonyls oder Chelats des Rutheniums oder Rhodiums als Katalysator in Wasser oder Alkohol bei hoher Temperatur und hohem Druck reagieren. Als zusätzliche Aktivatoren verwendeten sie Arylderivate von Elementen der V. Gruppe des Periodensystems, z.B. Triphenylphosphin und -stibin. Die Hydrochinon-Ausbeute nach diesem Verfahren bezogen auf die Acetylenverbindung beträgt 4–55%. Der Vorzug des Verfahrens ist der geringe Katalysatorbedarf, der Nachteil die dabei bestehende Gefahr eines Acetylenzerfalls. So wird das Acetylen nach Evakuieren des Autoklaven in einem tiefgekühlten Lösungsmittel gelöst und nach dem Erhitzen auf Reaktionstemperatur Kohlenoxid unter einem Druck von 600–900 atm aufgepreßt. Bei einer solchen Arbeitsweise liegt man zeitweise vor dem Einpressen von Kohlenoxid wegen einer zu hohen Acetylenkonzentration in der Gasphase im Zerfallsbereich des Acetylen.

Nach einem anderen, von Pino, Braca und Sbrana gefundenen Verfahren^[13] läßt sich Hydrochinon aus Acetylen, Kohlenoxid und Wasserstoff, d.h. in Abwesenheit von Wasser

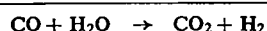
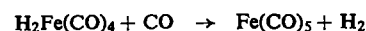
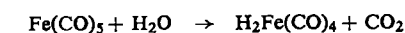


oder hydroxygruppenhaltigen Verbindungen, mit einem trimeren Carbonylruthenium als Katalysator in geeigneten Lösungsmitteln bei 100–300°C und 50–350 atm mit Ausbeuten von maximal 33% bezogen auf umgesetztes Acetylen herstellen. Man kommt mit geringen Mengen des Katalysators bei hoher Lebensdauer aus. Auch die Verluste von Kohlenoxid, das in Anwesenheit hydroxygruppenhaltiger Verbindungen Kohlendioxid bildet, werden vermieden.

Neuerdings fand die japanische Firma Ajinomoto^[14] eine weitere Variante der Hydrochinon-Herstellung. Danach wird Acetylen, in Wasser oder Alkohol gelöst (0.1–2 mol/l Lösungsmittel), mit Kohlenoxid oder einem Gemisch aus Kohlenoxid und Wasserstoff bei hoher Temperatur und hohem Druck in Gegenwart von Rhodiumverbindungen als Katalysator umgesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Halogenide beschleunigt. Die Ausbeuten, bezogen auf Acetylen, betragen 60–70%.

Ein Nachteil aller mit Rhodium-Katalysatoren arbeitenden Verfahren ist die wegen des sehr hohen Rhodiumpreises unbedingt erforderliche, aufwendige und mit Schwierigkeiten verbundene Wiedergewinnung der Rhodiumverbindungen aus dem Reaktionsprodukt.

Der für die Bildung von Hydrochinon erforderliche Wasserstoff wird bei der katalytisch verlaufenden Hydrochinonsynthese von dem Tetracarbonyldihydroeisen geliefert, das über die Basenreaktion aus Pentacarbonyl und Wasser entsteht und mit frischem Kohlenoxid unter Abspaltung von Wasserstoff wieder Pentacarbonyleisen bildet. Der Reaktionsablauf basiert praktisch auf der Wassergasreaktion, die von Pentacarbonyleisen als Katalysator gesteuert wird.



[12] B. W. Howk u. J. C. Sauer, US-Pat. 3055949 (1958), Brit. Pat. 850433 (1958), DBP 1135486 (1959), Du Pont.

3.2. Cyclisierungen mit alkylsubstituierten Alkinverbindungen

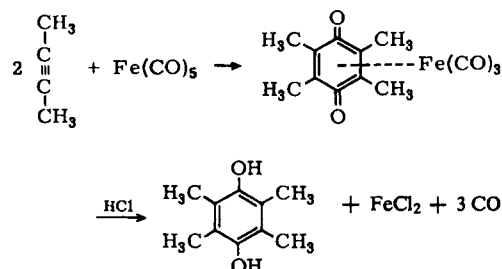
Die Hydrochinon-Synthese mit Pentacarbonyleisen als Katalysator ist auf alle alkylsubstituierten Alkinverbindungen anwendbar. Versuche haben bestätigt, daß Methylacetylen und Dimethylacetylen bei milderen Bedingungen und schneller als Acetylen selbst reagieren.

So wurde ausgehend von Propin, 2-Butin (1:1), Kohlenoxid und Wasser eine Synthese von Trimethylhydrochinon mit einem billigen Katalysator wie Pentacarbonyleisen in Anlehnung an das für Acetylen

beschriebene Verfahren^[11] entwickelt. Trimethylhydrochinon kann als Baustein für Vitamin E verwendet werden.

Man erhält jedoch neben Trimethylhydrochinon (3) als Hauptprodukt ($\approx 55\%$) noch Tetramethylhydrochinon (4) ($\approx 22\%$) sowie 2,5- (6) ($\approx 12\%$) und 2,6-Dimethylhydrochinon (5) ($\approx 11\%$). Die Ausbeute an methylsubstituierten Hydrochinonen, bezogen auf Propin und Butin, liegt maximal bei 95%. Die Bildung von Trimethylhydrochinon herrscht auch bei weitgehender Variation des Molverhältnisses von Propin zu Butin vor.

Der Ablauf der Synthese methylsubstituierter Hydrochinone läßt sich teilweise durch Versuche von Stern-



[13] P. Pino, G. Braca u. G. Sbrana, DBP 1251329 (1964), Lonza AG.

[14] Ajinomoto Co. Inc., Franz. Pat. 1486666 (1966); identisch mit den Jap. Patenten Nr. 42162 (1965) und Nr. 79069 (1965).

berg^[15] klären. Sternberg erhielt Tetramethylhydrochinon, indem er zwei mol Dimethylacetylen mit einem mol Pentacarbonyleisen unter Einwirkung von Sonnenlicht zu einem Carbonyleisen-Komplex reagieren ließ und anschließend diesen Komplex mit Salzsäure zersetzte. Man kann annehmen, daß die Trimethylhydrochinon-Synthese aus Methylacetylen und Dimethylacetylen über einen gleichartig gebauten Carbonyleisen-Komplex abläuft; der Komplex wird dabei nicht durch Salzsäure, sondern durch Tetracarbonyldihydridoisen zersetzt.

Für die Trimethylhydrochinon-Synthese ist die Ermittlung der Reaktionsbedingungen, unter denen sie weitgehend katalytisch ablaufen kann, von großer Bedeutung.

Als Maß für den katalytischen Syntheseverlauf eignet sich der prozentuale Anteil von Kohlenoxidgas am Gesamt-Kohlenoxidverbrauch, wobei Kohlenoxidgas und Pentacarbonyleisen als Kohlenoxidspender auftreten. Versuche in Autoklaven zeigen, daß die katalytische Trimethylhydrochinon-Synthese stark vom Druck abhängig ist (Abbildung 1). Bei 100 atm und

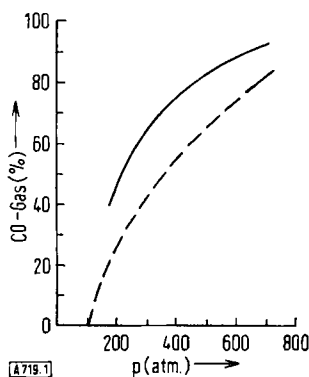


Abb. 1. Einfluß des Reaktionsdruckes auf den katalytischen Verlauf der Trimethylhydrochinon-Synthese bei 160–170 °C. Ordinate: Anteil von CO-Gas am Gesamt-CO-Verbrauch (aus CO-Gas und $\text{Fe}(\text{CO})_5$); —: Versuche im 50-l-Autoklaven; ---: Versuche im 0,8-l-Rollautoklaven.

170 °C verläuft die Synthese praktisch stöchiometrisch, bei 700 atm und unter sonst gleichen Bedingungen – je nach Bauart des Autoklaven – zu 85–92% katalytisch.

Der Einfluß der Temperatur in einem engeren Druckbereich auf die Synthese ist gering. Bei 155 bis 190 °C und 650 bis 700 atm nimmt der prozentuale Anteil von Kohlenoxidgas am Gesamtkohlenoxidverbrauch nur um etwa 10% ab (Autoklavenversuche).

Ein weitgehend katalytischer Verlauf der Synthese ist – abgesehen von den üblichen Vorteilen der Katalyse – nicht zuletzt deshalb anzustreben, weil die stöchiometrische Reaktion infolge des Zerfalls von Pentacarbonyleisen zu Eisenionen führt, die im Reaktionsmedium unerwünschte, unlösliche anorganische Eisenverbindungen wie Eisenoxid bilden. Außerdem entstehen aus Eisenionen und der als Nebenprodukt anfallenden Methacrylsäure und Dimethacrylsäure polymere Eisenacrylate mit bis zu 60% Eisengehalt. Alle diese unlöslichen Verbindungen können zu Verstopfungen von kontinuierlich arbeitenden Öfen führen.

Da das bei der Synthese anfallende Gemisch aus methylysubstituierten Hydrochinonen – im folgenden

kurz Hydrochinongemisch genannt – nach Entfernung der Nebenprodukte aus etwa 55% Trimethylhydrochinon und 45% anderen methylysubstituierten Hydrochinonen besteht, wurde der Einfluß des Molverhältnisses von Propin zu Butin auf die Zusammensetzung des Hydrochinongemisches in Autoklaven untersucht (siehe Abbildung 2).

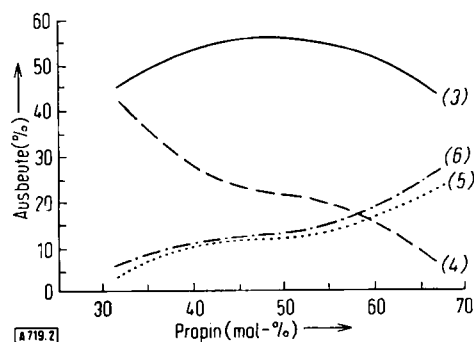


Abb. 2. Einfluß der Molverhältnisse Propin : 2-Butin auf die Zusammensetzung des Gemisches der methylysubstituierten Hydrochinone (3)–(6).

Die Kurven zeigen, daß man bei einem Molverhältnis von Propin : 2-Butin = 50:50 den höchsten prozentualen Anteil von Trimethylhydrochinon (3) (55%) erreicht.

Um den Umsatz von Propin und Butin zum Hydrochinongemisch in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wie Katalysator- und Wasserkonzentration sowie von der Verweilzeit zu bestimmen, führten wir entsprechende Reihenversuche in 0,8-l-Rollautoklaven durch.

Der jeweils verwendete Ansatz, bestehend aus den Reaktionskomponenten, dem Katalysator und Dioxan als Lösungsmittel, enthielt im allgemeinen etwa 70–80% Dioxan, 7–9% Propin und 9–10% Butin; der Rest bestand aus Pentacarbonyleisen und Wasser.

Auf den Ansatz wurden 300–400 atm Kohlenoxid kalt eingepreßt. Nachdem die Reaktionstemperatur von 170–200 °C erreicht worden war, wurde der Druck durch Nachpressen von Kohlenoxid auf die gewünschte Höhe von 600–700 atm eingestellt.

Von den Lösungsmitteln Aceton, Methylpyrrolidon und Tetrahydrofuran erwies sich Dioxan als besonders geeignet.

Der Umsatz der Alkinverbindungen zum Hydrochinongemisch nimmt mit steigender Katalysatorkonzentration zu. Es ist zweckmäßig, die Pentacarbonyleisenkonzentration unter 20% zu halten und sich mit einem Umsatz von weniger als 70% zu begnügen. Höhere Carbonyleisenkonzentrationen bewirken eine Abnahme des prozentualen Anteils von Kohlenoxidgas am Gesamtkohlenoxidverbrauch, d.h. eine Einschränkung des katalytischen Ablaufs der Synthese.

Der Einfluß der Wasserkonzentration in der Reaktionsmischung auf den Umsatz ist unterhalb 4% sehr groß. Höhere Wasserkonzentrationen bringen keine Vorteile (siehe Abbildung 3).

Bei der Hydrochinon-Synthese werden im Gegensatz zur Trimethylhydrochinon-Synthese Ausbeute und Umsatz durch höhere Wasserkonzentration im Reaktionsmedium verringert, und man muß deshalb das Wasser dosiert zuführen.

Während der Umsatz bei der Trimethylhydrochinon-Synthese mit den Reaktionsbedingungen variiert, liegt

[15] H. W. Sternberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 1009 (1958).

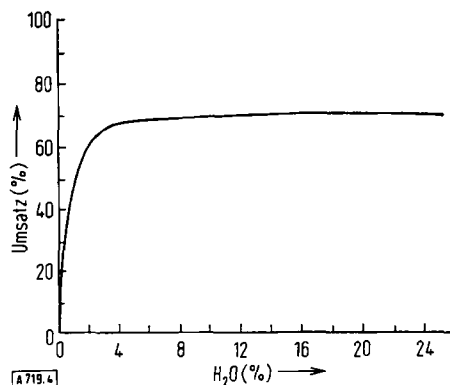


Abb. 3. Einfluß der Wasserkonzentration in der Reaktionsmischung auf den Umsatz von Propin + Butin zum Hydrochinongemisch.

die Ausbeute an Hydrochinongemisch mit einem ungefähr einstellbaren Gehalt an Trimethylhydrochinon von 55% bezogen auf Propin + Butin bei ca. 95%. Die Raum-Zeit-Ausbeute, bezogen auf das Gemisch aus methylsubstituierten Hydrochinonen, liegt bei den Autoklavenversuchen im Durchschnitt bei 1.0, mit Spitzenwerten bei $1.5 \text{ kg} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Tag}^{-1}$ entsprechend auf Trimethylhydrochinon umgerechnet bei 0.55 bzw. $0.66 \text{ kg} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Tag}^{-1}$.

Bei den Hydrochinonversuchen in Autoklaven unter Drücken von 600–700 atm liegt der Gehalt der Alkinverbindungen infolge ihrer guten Löslichkeit im Reaktionsgemisch in der vorwiegend aus Kohlenoxid bestehenden Gasphase unter 5% und damit tief im explosions sicheren Bereich. Nach den Messungen von Zieger^[15a] befindet sich die Zerfallsgrenze von reinen Acetylen-Kohlenoxid-Gasgemischen für Drücke von 600–700 atm bei ca. 12% Acetylen und 88% Kohlenoxid; man gelangt erst beim Überschreiten dieses Acetylengehalts in den Explosionsbereich. Nachdem Propin und insbesondere 2-Butin weniger leicht als Acetylen zerfallen und der Dampfdruck des Lösungsmittels auf den Zerfall hemmend wirkt, ist die Sicherheit bei den beschriebenen diskontinuierlichen Hydrochinon- und Trimethylhydrochinon-Versuchen voll gewährleistet.

Die Trimethylhydrochinon-Synthese wurde auch kontinuierlich in einer kleinen Versuchsanlage betrieben.

Der dabei verwendete Zulauf (200 ml/Std.), der aus Dioxan, Propin, Butin, Pentacarbonylisen und Wasser bestand, hatte ungefähr die gleiche Zusammensetzung wie die Ansätze bei den diskontinuierlichen Autoklavenversuchen. Die kontinuierlichen Versuche wurden im allgemeinen bei 160 bis 200 °C und 600–650 atm durchgeführt. Der Zulauf wurde mit einer Dosierpumpe gemeinsam mit dem Kohlenoxid in den unteren Teil eines Ofens eingeführt und das Reaktionsprodukt am oberen Ende des Ofens über ein Druckschauglas in ein Austragsgefäß entspannt.

Die dabei erzielten Umsätze an Propin und Butin zu den methylsubstituierten Hydrochinonen lagen um 50–60% bei einer Ausbeute von 95%. Mit zunehmender Carbonylisenkonzentration im Reaktionsgemisch läßt sich der Umsatz erheblich steigern. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang es auch bei den kontinuierlichen Versuchen, die Raum-Zeit-Aus-

beute der methylsubstituierten Hydrochinone auf ca. $1.5 \text{ kg} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Tag}^{-1}$ und entsprechend die des Trimethylhydrochinons auf ca. $0.7 \text{ kg} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{Tag}^{-1}$ zu steigern.

Die methylsubstituierten Hydrochinone (3)–(6) wurden im Gemisch als Trimethylsilyläther gaschromatographisch und direkt NMR-spektroskopisch bestimmt. Für die NMR-Spektroskopie mußten die Proben, die sehr geringe Mengen Eisenverbindungen enthielten, davon z.B. durch Vakuumsublimation (0.1–1 Torr, maximal bis 180 °C) befreit werden.

Die destillative Trennung des Trimethylhydrochinons von den anderen methylsubstituierten Hydrochinonen ist technisch nicht realisierbar, weil alle methylsubstituierten Hydrochinone unter Vakuum bevorzugt sublimieren und beim Destillieren so stark erhitzt werden müssen, daß große Verluste durch Zersetzung auftreten.

Eine quantitative Trennung von Trimethylhydrochinon und Tetramethylhydrochinon über fraktionierende Kristallisation gelingt ebenfalls nicht, da beide Verbindungen — wie die Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen — isomorph sind und somit Mischkristalle bilden.

Durch Oxidation zu den entsprechenden Chinonen können die Hydrochinone mit guter Ausbeute getrennt werden; das Chinongemisch wird durch Destillation im Vakuum in die einzelnen methylsubstituierten Chinone zerlegt, und anschließende Hydrierung des reinen Trimethylchinons liefert Trimethylhydrochinon. Die destillative Trennung der methylsubstituierten Chinone im Vakuum bereitet bei dem günstigen Verlauf ihrer Dampfdruckkurven keine Schwierigkeiten.

Methylsubstituierte Hydrochinone lassen sich auf verschiedene Weise zu Chinonen oxidieren. Bei der stöchiometrischen Arbeitsweise kann Salpetersäure^[16] oder bei kleinen Laboratoriumsversuchen auch Eisen(III)-sulfat als Oxidationsmittel verwendet werden.

Bei den katalytischen Oxidationsversuchen mit Luft wurden viele Schwermetallsalze als Katalysatoren untersucht. Eine wäßrige Lösung von 3–5% CuCl_2 und 6% NH_4Cl war besonders wirksam. Die bei der katalytischen Oxidation anfallenden methylsubstituierten Chinone bilden mit den noch nicht umgesetzten methylsubstituierten Hydrochinonen entsprechende Chinhydrone und blockieren dadurch die Oxidation. In Lösungsmitteln wie Cyclohexan, in dem sich nur die Chinone lösen, gelang die Oxidation der Hydrochinone zu den Chinonen, die in einer einfachen Extraktionsapparatur mit einer Ausbeute von 97% abgetrennt wurden.

Um das Trimethylbenzochinon zu isolieren, wurde das Chinongemisch bei 10–70 Torr fraktioniert^[17]. Das isolierte Trimethylbenzochinon wurde in alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur und etwa 100 atm Wasserstoffdruck in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator annähernd quantitativ zum Trimethylhydrochinon hydriert.

Die effektive Ausbeute an 96- bis 99-proz. Trimethylhydrochinon, bezogen auf Propin und Butin, beträgt 44%, die sich aus der Ausbeute der Methylhydrochinon-Synthese von 95%, dem Gehalt an Trimethylhydrochinon im Hydrochinongemisch von 55%, der

[15a] A. Zieger (BASF), unveröffentlicht.

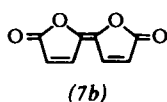
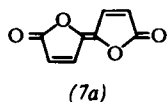
[16] H.-I. Joschek (BASF), unveröffentlicht.

[17] H.-I. Joschek (BASF), unveröffentlicht.

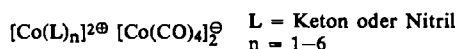
Ausbeute der Oxidationsstufe von 97%, der destillativen Trennung des Chinongemisches von 90% und der Hydrierung von Trimethylchinon von 98% errechnen lassen. Die Ausbeute der Destillationsstufe der Chinone ist noch verbesserungsfähig.

3.3. Synthese ungesättigter Dilactone

Durch Umsetzung von Acetylen und Kohlenoxid (im Verhältnis 1:2) in Abwesenheit von Wasser und in Gegenwart komplexer Kobaltkatalysatoren oder deren Bausteinen können nach *Reppe* unter Druck auch heterocyclische Verbindungen entstehen, wie das ungesättigte Dilacton (7) in Form eines *cis,trans*-Isomerenmischungs [18] [(7a), Fp = 256–257 °C; (7b), Fp = 234–235 °C].



Die Katalysatoren bestehen z.B. aus Octacarbonyldikobalt oder Kobaltsalzen und Verbindungen wie Ketonen oder Nitrilen, die mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Komplexe bilden können, beispielsweise folgender Zusammensetzung [19]:



Die Umsetzung bei 40–100 °C verläuft mit einer Dilacton-Ausbeute von 15–40%, bezogen auf Acetylen; als Nebenprodukt entsteht Cumarin. Aus substituierten

Acetylenen erhält man entsprechend substituierte Dilactone. Es wurde auch vorgeschlagen [20], die Umsetzung bei 50–3000 atm und 60–175 °C durchzuführen.

4. Schlußbetrachtung

Einige der beschriebenen cyclischen Verbindungen können als interessante Vor- oder Zwischenprodukte verwendet werden. So erhält man beispielsweise durch Kondensation von Trimethylhydrochinon mit Iso-phytol DL- α -Tocopherol, das Vitamin E. Ein billiges Hydrochinon kann als Basis zur Herstellung von Anthrachinon dienen, wenn man es zu *p*-Benzochinon oxidiert, dieses im Molverhältnis 1:2 mit Butadien in einer Diels-Alder-Reaktion umsetzt [21] und das entstehende Octahydroanthrachinon in äthanolischer Kalilauge mit Luft oxidiert. Die Ausbeute an Anthrachinon bezogen auf Benzochinon beträgt ca. 85%. Die Synthese von ungesättigten Dilactonen kann bei einem günstigen Acetylenpreis einen neuen Weg zur Korksäure eröffnen, da sich diese Verbindungen mit Platin-Katalysatoren in polaren Lösungsmitteln leicht zur Korksäure hydrieren lassen.

Die Cyclisierungsreaktionen von Alkinderivaten zeigen, daß man bei einem günstigen Preis dieser Verbindungen zu billigen cyclischen Zwischenprodukten gelangen kann. Die Wirtschaftlichkeit wird zusätzlich vergrößert, wenn man neben den Acetylenverbindungen noch billigere Bausteine wie Kohlenoxid und Wasser verwendet.

Eingegangen am 11. Juli 1969 [A 719]

[18] W. Reppe u. A. Magin, DAS 1071077 (1965), BASF.

[19] W. Hieber, DBP 953796 (1954), DBP 1083264 (1958), BASF.

[20] J. C. Sauer, DBP 1054086 (1955), Du Pont.

[21] I. G. Farbenindustrie, DRP 494433 (1930).

Moderne Analytik⁽¹⁾

Von H. Kienitz^(*)

Herrn Professor B. Timm zum 60. Geburtstag gewidmet

An den wichtigsten Fortschritten der sich rasch entwickelnden modernen analytischen Methoden wird der gründliche Wandel aufgezeigt, den die „analytische Chemie“ in Theorie und Praxis erfährt. Die „Informationsoptimierung“ bedarf des Umdenkens in Lehre und Forschung, sie braucht die Integration der Chemie mit anderen naturwissenschaftlichen und technischen Disziplinen.

1. Einleitung

Unter Analytik soll das Gewinnen von Informationen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung sowie über die räumliche Struktur von Stoffen und chemischen Individuen verstanden werden. Die

modernen Wege zu solchen Informationen unterscheiden sich in der Methodik (chemische und physikalische Verfahren), der Durchführung (nach Genauigkeit, Schnelligkeit, Wirtschaftlichkeit wie auch Automatisierbarkeit) und schließlich auch hinsichtlich des Gewinnens, kritischen Prüfens und Darlegens der Ergebnisse. Unter ihnen den besten Weg zu wählen, der den vielfältigen Gegebenheiten und dem Um-

[*] Prof. Dr. H. Kienitz

Forschung
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen (Rhein)

[1] Nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung am 18. September 1969 in Hamburg.