

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds¹

Von WALTER REPPE, Ludwigshafen*

Einleitung

In den Jahren 1928-44 hat der Verfasser gemeinsam mit einer größeren Anzahl von Mitarbeitern neue und wesentliche Fortschritte auf dem Gebiete des Acetylens und Kohlenoxyds erzielen können, über die im folgenden eine kurze Übersicht gegeben wird. Im Zuge dieser Untersuchungen entstanden vier große Arbeitsgebiete, die wir

Vinylierung,
Äthinylierung,
Cyclisierung, (cyclisierende Polymerisation) und
Carbonylierung

benannt haben.

Die charakteristischen Hauptmerkmale fast aller hierbei neu aufgefundenen Reaktionen sind

1. das Arbeiten mit unter erhöhtem Druck stehendem Acetylen,
2. der Einsatz der Schwermetallacetylde (in erster Linie des Acetylenkupfers) als Katalysatoren und
3. die Verwendung von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen als Katalysatoren für Synthesen in der organischen Chemie.

Mit der Anwendung dieser Maßnahmen wurden neue Wege beschritten, die nach den bisherigen Anschauungen über die Gefährlichkeit unter Druck stehenden Acetylens und den explosionsartigen Zerfall der Schwermetallacetylde sowie in Anbetracht der bekannten Kontaktgiftwirkung der Metallcarbonyle als ungängbar erschienen. In allen Ländern bestanden zudem gesetzliche Vorschriften für die Handhabung komprimierten Acetylens (Acetylen-Druckentwickler und Dissous-Gas), die damit zum Teil auch chemische Umsetzungen unter Verbot stellten. Auf alle Fälle waren nach den bis-

herigen Kenntnissen derartige Versuche als ein außerordentliches Risiko zu betrachten. Es ergab sich deshalb die Notwendigkeit, mit allen überlieferten Anschauungen zu brechen, zunächst einmal den Acetylenzerfall unter Berücksichtigung der verschiedensten Versuchsbedingungen von Grund auf zu studieren und geeignete Sicherheitsmaßnahmen zu ermitteln, die ein gefahrloses Arbeiten auch im großtechnischen Maßstab ermöglichten.

Wenn nun heute zum Beispiel die «Vinylierung» und «Äthinylierung» ebenso selbstverständliche technische Begriffe geworden sind wie etwa die «Nitrierung», «Sulfierung», «Oxäthylierung» oder «Sulfochlorierung», so darf nicht vergessen werden, daß hier beträchtliche Schwierigkeiten bei der Neuartigkeit der Arbeitsmethoden zu überwinden waren. Auch auf anwendungstechnischem Gebiet war erhebliche Arbeit zu leisten, um den neuen Produkten, die so ganz aus dem Rahmen des bisher Dagewesenen herausfielen, Eingang in die Praxis zu verschaffen.

Die den genannten vier Arbeitsgebieten zugrunde liegenden Hauptreaktionen lassen sich wie folgt definieren:

Unter «Vinylierung» ist die Umsetzung des Acetylens und seiner Monosubstitutionsprodukte mit Hydroxyl-, Merkapto-, Amino-, Imino-, Carboxyl- und Carbonamidgruppen tragenden organischen Verbindungen zu verstehen, wobei das Acetylen mit einem seiner Kohlenstoffatome unter Vermittlung eines Heteroatoms (O, S, N) an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt. Hierbei wird die Dreifachbindung des Acetylens zur Doppelbindung (Vinylgruppe) aufgerichtet, unter Wanderung des am Heteroatom des Reaktionspartners sitzenden Wasserstoffatoms an das andere C-Atom des Acetylens.

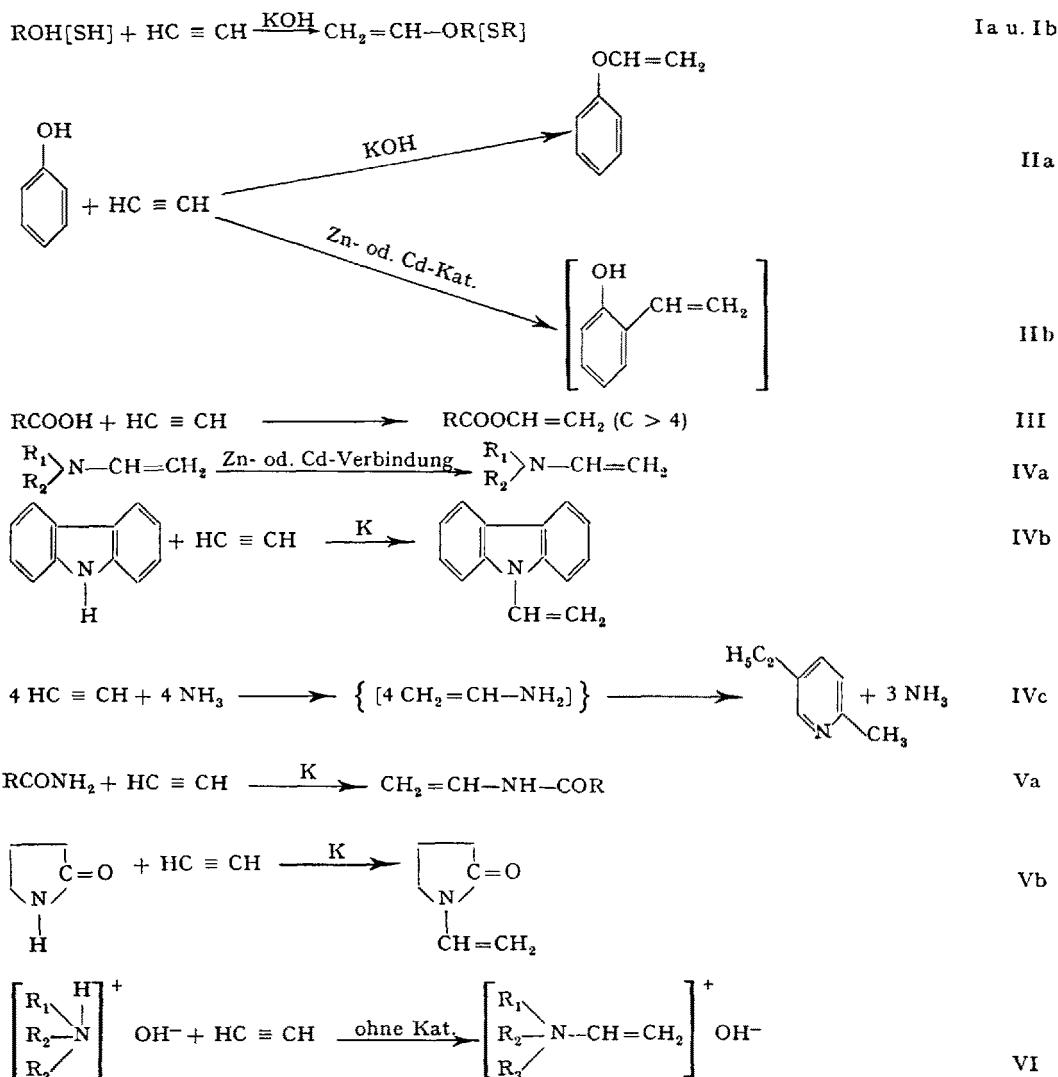
Mit «Äthinylierung» werden Reaktionen des Acetylens oder seiner Monosubstitutionsprodukte mit Aldehyden oder Ketonen, Aminen und Alkylolaminen bezeichnet, bei denen Acetylen unter Erhaltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffskelett des Reaktionspartners herantritt, wobei die Reaktion beim Acetylen selbst einseitig oder auch doppelseitig erfolgen kann.

* Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a.Rh.

¹ Eine ausführliche Darstellung der hier skizzierten Arbeiten erfolgt laufend in «Liebigs Annalen der Chemie».

Als Patentinhaberin ist, wenn nicht anders angegeben, die I.G. Farben AG. zu verstehen. Die Patentliste beschränkt sich jedoch auf die wichtigsten Patente. Von der Anführung der zahlreichen entsprechenden Auslandspatente wurde weitgehend Abstand genommen.

Tabelle I
Übersicht über die Vinylierungsreaktionen



Unter «Cyclisierung» (cyclisierende Polymerisation) ist die Polymerisation von Acetylenen unter dem Einfluß selektiv wirkender Katalysatoren zu cyclischen Kohlenwasserstoffen (Cyclopolyolefinen der Formel $C_{2n}H_{2n}$, wobei $n \geq 3$) zu verstehen.

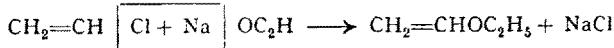
Mit «Carbonylierung» werden die Umsetzungen von Acetylenen oder olefinischen Verbindungen mit CO und Stoffen mit beweglichen Wasserstoffatomen bezeichnet, die unter dem katalytischen Einfluß von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen verlaufen.

Vinylierung

Die hauptsächlichen Vinylierungsreaktionen sind aus den schematischen Gleichungen der Tab. I ersichtlich.

Bei Versuchen, in die monomeren Kunststoffvorprodukte (Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, Acrylester, Acrylnitril usw.), auch die Vinyläther, die hinsichtlich der Unverseifbarkeit ihrer Polymeren besondere Vorteile versprachen, mit einzubeziehen, wurde zunächst

entgegen allen Erwartungen und Literaturangaben¹ gefunden, daß sich Vinylchlorid mit Alkoholaten bzw. mit Ätzalkalien in alkoholischer Lösung im geschlossenen Gefäß bei 80–100°C mit einer Ausbeute von über 90% d.Th. zu Vinyläther und Alkalichlorid umsetzen läßt²:



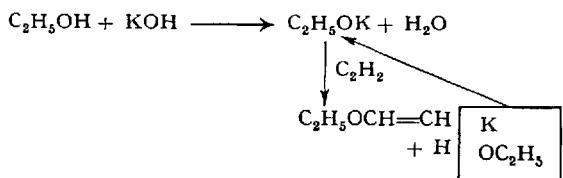
Die Reaktion ist unter Verwendung der doppelten Alkalimenge auch mit dem einfacher zu handhabenden Äthylengleichchlorid bzw. Äthylidenchlorid mit gleich gutem Erfolg durchführbar³. Auf Grund hierbei gemachter

¹ Vgl. z.B. HOLLEMANN-RICHTER, Lehrbuch der organ. Chemie (21. Aufl., 1940), S. 133, bes. S. 134, Z. 1. – SCHMIDT, Kurzes Lehrbuch der organ. Chemie (2. Aufl., 1920), S. 112. – Beilstein (4. Aufl.), Band 1, S. 188. – MIASNIKOW, Liebigs Ann. Chem. 118, 330 (1861).

² DRP. 550403 (REPPE) v. 25.12.28; AP. 1941108 v. 26.12.33.

³ DRP. 513679 (ERNST und BERNDT) v. 24.5.27. DRP. 525188 (ERNST und BERNDT) v. 15.6.29. DRP. 550495 (REPPE) v. 11.8.29; AP. 1941108 v. 26.12.33.

Beobachtungen zeigte es sich, daß sich unter dem katalytischen Einfluß von KOH oder NaOH bei Temperaturen von 150–180°C Vinyläther glatt und praktisch quantitativ unmittelbar aus Alkoholen und Acetylenen gewinnen lassen¹. Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt für eine Acetylendruckchemie, die zu den obengenannten vier Arbeitsgebieten führte. Ihre Ausweitung läßt sich heute noch nicht absehen. Die hohe Reaktionstemperatur der «Vinylierung» bedingt im Falle solcher Alkohole oder Vinyläther, deren Siedepunkte unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, ein Arbeiten mit Acetylenen unter Druck, der zum Beispiel beim Methanol 20 atü, beim Äthanol etwa 10 atü und beim Butanol etwa 3 atü beträgt. Liegen die Siedepunkte der Alkohole oder der zu vinylierenden Hydroxylverbindungen (siehe unten) bei oder oberhalb der Reaktionstemperatur, so wird zweckmäßigerweise ohne Anwendung von Druck gearbeitet. Man kann auch die Vinylierung niederer Alkohole durch Verwendung erhöhter Alkalikonzentrationen und damit bedingter Siedepunktserhöhung ohne Anwendung von Druck durchführen². Der «Vinylierung», die wahrscheinlich, z.B. im Falle des Äthanols, gemäß dem folgenden Formelbild verläuft,



lassen sich sämtliche primären Alkohole vom Methanol aufwärts bis zu den Montanalkoholen unterwerfen sowie sekundäre und tertiäre Alkohole aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Charakters. Desgleichen sind der Reaktion aromatische Oxyverbindungen, wie Phenole, Naphthole usw., zugänglich, ferner hydroaromatische Oxyverbindungen, wie Cyclohexanole und Dekalole, Terpenalkohole³, Hydroabietinol⁴ und schließlich freie Hydroxylgruppen tragende, teilweise verätherte oder acetalisierte Kohlehydrate⁵. Die «Vinylierungsreaktion», die mit einigen Ausnahmen ganz allgemein auf organische Oxyverbindungen anwendbar ist, bietet ein bequemes Mittel, durch Anlagerung von Acetylenen eine sehr große Zahl energiebeladener und somit polymerisationsfreudiger Stoffe herzustellen. Bisher wurden etwa 200 der verschiedenen Vinyläther hergestellt,

¹ DRP. 584840 (REPPE) v. 31.10.30; AP. 1959927 v. 26.5.34; EP. 369297 v. 24.12.30; FP. 724955 v. 22.10.31 und Zus. Pat. DRP. 639843 (REPPE) v. 10.9.33; AP. 2066076 v. 29.12.36; EP. 427036 v. 16.10.33; FP. 427955/45333 v. 1.9.34. DRP. 714490 (REPPE, HECHT) v. 24.12.36. DRP. 643220 (REPPE, W. WOLFF) v. 21.12.33. DRP. 642939 (KEYSSNER) vom v. 18.8.35. – Consortium f. elektrochem. Ind. DRP. 726547 (HALBIG und ROST) v. 6.2.38.

² DRP. 640510 (REPPE) v. 11.1.34.

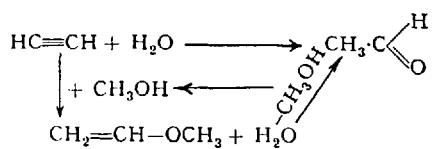
³ DRP. 584840 (REPPE) v. 31.10.30.

⁴ DRP. 639843 (REPPE) v. 10.9.33. DRP. 671750 (W. WOLF) v. 10.12.36.

⁵ DRP. 715268 (REPPE, HECHT) v. 25.8.35.

davon etwa 15 in technischem oder großtechnischem Maßstab in Drucktürmen bei kontinuierlicher Arbeitsweise.

Die Vinyläther sind einer Reihe bemerkenswerter Reaktionen zugänglich. Durch katalytische Hydrierung lassen sie sich leicht in sonst schwer herstellbare gemischte Äther mit einer Äthylgruppe überführen. Mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Acetaldehydacale beliebiger Art, wobei auch gemischte Acetale erhältlich sind. Ferner addieren sie leicht Halogenwasserstoff und organische Säuren unter Bildung von α -Halogenäthern und Alkoxy- bzw. Aryloxyäthylidenestern¹. Technisch wichtig ist ihre leichte, quantitativ verlaufende Spaltbarkeit durch bereits sehr verdünnte Säuren, wodurch eine neue Acetaldehydsynthese² ohne Verwendung von Quecksilber gegeben ist, die trotz des scheinbaren Umweges gegenüber dem Quecksilerverfahren wesentliche technische Vorteile bietet:



Die technisch bedeutendste Reaktion der Vinyläther ist ihre leichte Polymerisationsfähigkeit, die unter dem Einfluß sauer wirkender Katalysatoren, wie AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , BF_3 , $\text{BF}_3\text{-Ätherat}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usw., spontan eintritt³. Die Polymerivate sind je nach Wahl des Ausgangsmaterials und der Polymerisationsbedingungen (Block-, Emulsions- und Lösungspolymerisation, Polymerisationstemperatur, Menge und Art des Katalysators, Mischpolymerisation usw.) niedrigviskose Öle, kautschuk- oder wachsartige bis feste oder spröde Massen. In Emulsion können die Vinyläther in Mischung mit anderen Komponenten (z.B. Acrylester, Vinylchlorid) auch oxydativ mit Peroxyden oder Persulfaten polymerisiert werden⁴. In den Mischpolymeraten spielen die Vinyläther die Rolle von im Polymerat fest verankerten, nicht flüchtigen Weichmachern. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Vinylätherpolymerate finden Verwendung als Klebstoffe, Leime, Heft- und Verbandpflaster, Lackrohstoffe, Textilhilfsmittel, Lederimprägnier- und -pflegemittel, für Kunstleder- und Wachstuchherstellung, Stockpunkts-

¹ DRP. 566033 (REPPE, BAUR) v. 24.1.30. DRP. a.I. 70462 (REPPE, BAUR) v. 17.9.41; IP. 892870 v. 26.3.43. DRP. 669961 (KEYSSNER) v. 14.11.34. DRP. 640510 (REPPE) v. 11.1.34; FP. 724955 v. 22.10.31, Zus.-Pat. 45742 v. 8.1.35.

² DRP. 705273 (REPPE, UFER) v. 17.11.37. DRP. a.I. 74111 (REPPE, EBEL, PESTA) v. 19.1.43; FP. 901885 v. 10.2.44.

³ DRP. 591774 (REPPE, SCHLICHTING) v. 27.3.31. DRP. 524189 (SCHLICHTING) v. 28.6.29. DRP. 591845 (REPPE, SCHLICHTING) v. 28.3.31. DRP. 625017 (REPPE, KÜHN) v. 27.7.34. DRP. 679607 (REPPE, W. WOLFF, EICHSTÄDT) v. 8.4.37; FP. 842577 (REPPE, W. WOLFF) v. 25.8.38. DRP. 671750 (W. WOLFF) v. 10.12.36, DRP. 634295 (MÜLLER-CUNRAD, PIEROLI) v. 19.4.34.

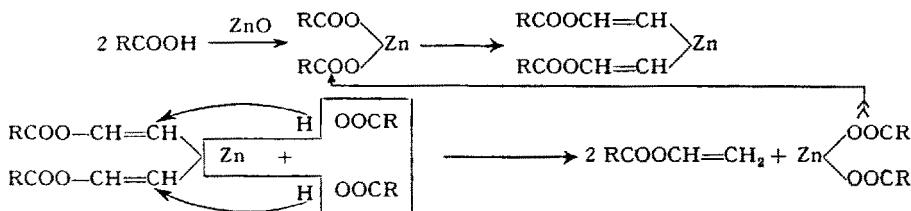
⁴ DRP. 634408 (FIKENTSCHER) v. 13.11.30. – CRÄMER, Kunststoffe 30, 337 (1940); Kunststofftechnik, 11, 44 (1941).

erniedriger für Mineralöle usw.¹ Sie sind unter den verschiedensten Bezeichnungen im Handel, als Igevine, Cosale, Lutonale usw.

Bei der Vinylierung von Phenolen, Naphthalenol usw. unter Verwendung organischer Zn- oder Cd-Verbindungen (z.B. der Naphthenate) tritt das Acetylen in den

ölfettsäuren (III)¹ auf diese Weise leicht herstellbar. Der Reaktionsverlauf kann gemäß folgender Formel angenommen werden.

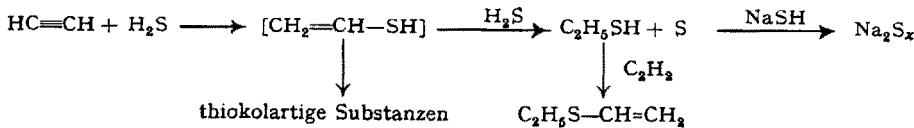
Mit der Vinylierungsmöglichkeit der Carbonsäuren mit C > 4 ist wiederum eine weitere Gruppe polymerisationsfreudiger monomerer Vinylverbindungen² zu-



Kern ein unter Bildung von Oxystyrolen, die bereits während des Herstellungsprozesses der Polymerisation anheimfallen (IIb)². Das Verfahren wird in flüssiger Phase bei Temperaturen von 150–200°C und Drucken von 10–20 atü durchgeführt. Die Polyoxyxystyrole finden als Kunstharze, Preßmassen, Bunahilfsprodukte (Koresin) usw. Verwendung³.

gänglich geworden, die für die verschiedensten Verwendungszwecke einsetzbar sind, z.B. hat der Tallölfettsäurevinylester die Eigenschaften eines trocknenden Öles (Lumitol).

Ähnlich wie die Alkohole und Phenole lassen sich auch ihre Schwefelanaloge, die Merkaptane, Thiophenole, Thionaphthole usw., mit Acetylen unter den glei-



Beim Einsatz der gleichen oder ähnlicher Katalysatoren gelingt es leicht, auch höhere Fettsäuren in ihre Vinylester überzuführen⁴. Zum Beispiel sind u.a. die Vinylester der Öl-, Stearin-, Benzoesäure sowie der technischen Gemische der Montansäuren und der Tall-

chen Bedingungen leicht zu den entsprechenden Vinylsulfiden umsetzen (Ib)³. Die Vinylsulfide reagieren im allgemeinen träge als die Vinyläther⁴, doch zeigen die aus ihnen durch Oxydation erhältlichen Sulfoxide und Sulfone bemerkenswerte Additionsfähigkeit, beispielsweise gegenüber Natriumbisulfit, Sarkosin und Taurinen⁵. Schwefelwasserstoff selbst reagiert mit C₂H₂ bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung von NaSH als Katalysator, z.B. in Glykol als Lösungsmittel, bei etwa 180°C, nach obigem Formelbild⁶.

Amine sind ebenfalls mit Acetylen unter Druck in die entsprechenden Vinyl- und Divinylamine unter Verwendung der gleichen Zn- und Cd-Katalysatoren überführbar (IV). Die Vinylierung primärer und sekundärer aliphatischer Amine hat infolge der Unbeständigkeit der Vinylamine bisher noch zu keinem technischen Er-

¹ DRP. 662936 (REPPE, HÖLSCHER, SCHNEEVOIGT) v. 6.10.35. DRP. 663779 (REPPE, HÖLSCHER) v. 2.10.35. DRP. 679607 (REPPE, W. WOLFF, EICHSTÄDT) v. 8.4.37. DRP. 684820 (REPPE, HÖLSCHER) v. 27.10.35. DRP. 706108 (REPPE, HÖLSCHER, MENGER, BOCK) v. 24.5.36. DRP. 751603 (BURGARD, FIKENTSCHER, KUNZ, HÖLSCHER, KRZIKALLA) v. 17.7.40. DRP. 762871 (HECHT) v. 20.12.41; FP. 814349 (REPPE, HÖLSCHER) v. 26.11.36. FP. 842577 (REPPE, W. WOLFF) v. 25.8.38. DRP. 671750 (W. WOLFF) v. 10.12.36. — KOLLEK, Kunststoffe 30, 229 (1940). — PRILLWITZ, Kunststoffe 27, 295 (1937). — SCHWEN, Melland's Textilber. 23, 25 (1942). — JORDAN, Kunststoffe 27, 188 (1937).

² DRP. 584840 (REPPE) v. 31.10.30. DRP. 643220 (REPPE, WOLFF) v. 21.12.33.

Beim Arbeiten in der Gasphase werden mit Zn- und Cd-Salzen keine harzartigen Produkte erhalten. — DRP. 642886 (REPPE, KEYSSNER) v. 10.7.32. DRP. 645112 (REPPE, KEYSSNER) v. 24.11.32. DRP. 647036 (REPPE, KEYSSNER) v. 15.10.33. DRP. a.I. 71194 (HECHT) v. 24.12.41; FP. 898591 v. 5.10.43. DRP. a.I. 71156 (HECHT) v. 22.12.41. DRP. 734241 (REPPE, HECHT) v. 10.12.38; FP. 865483 v. 8.5.40.

³ DRP. 734493 (DANE, HECHT, PRILLWITZ) v. 18.3.43. — Vgl. ferner KLINE, Manufacturing of Koresin in Germany, Modern Plastics (Juliheft 1946). — DRP. a.I. 67704 (HECHT, KRÄMER) v. 21.8.40. DRP. a.I. 75126 (HECHT) v. 25.5.43.

Untersuchungen über Alkylphenolharze mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Cl₂ für den gleichen Zweck (TACKIFIERS), vgl. SMITH, AMBELANG und GOTTSCHALK, Ind. Eng. Chem. 38, 1166 (1946). — DRP. 762871 (HECHT) v. 20.12.41.

⁴ Griesheim-Elektron, DRP. 271381 v. 22.6.12. — DRP. 588352 (REPPE) v. 6.3.32. DRP. 589970 (REPPE) v. 29.5.32. DRP. 740678 (FISCHER, FREYTAG) v. 29.6.30.

¹ DRP. 722465 (REPPE, W. WOLFF) v. 14.8.38.

² DRP. 593399 (REPPE, STARCK, VOSS) v. 6.3.32.

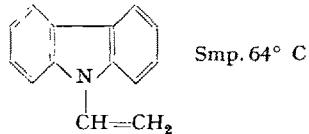
³ DRP. 617543 (REPPE, NICOLAI) v. 24.9.33; FP. 777427 v. 17.8.34. DRP. 704235 (REPPE, FREYTAG) v. 17.6.38; FP. 50627 v. 30.5.39. DRP. 706694 (REPPE, KRZIKALLA, FLICKINGER) v. 4.5.39. DRP. 696774 (REPPE, FREYTAG) v. 17.12.36. DRP. 696773 (UFER, FREYTAG) v. 1.12.36.

⁴ DRP. 662156 (REPPE, UFER, KÜHN) v. 4.8.34. DRP. 624845 (REPPE, NICOLAI) v. 2.8.34. DRP. 698272 (UFER, HECHT) v. 18.4.35.

⁵ DRP. 635396 (UFER) v. 20.5.34. DRP. 636077 (REPPE, UFER) v. 16.6.34. DRP. 635298 (UFER) v. 16.6.34. DRP. 698272 (UFER, HECHT) v. 18.4.35. DRP. 681338 (UFER) v. 18.12.34. DRP. 663992 (UFER) v. 18.12.34.

⁶ DRP. 625660 (REPPE, NICOLAI) v. 3.8.34.

folg geführt. Hingegen entstehen bei der Vinylierung solcher cyclischer Amine, die den Pyrrolkern enthalten, wie Pyrrol, Indol und Carbazol, gut definierte N-Vinylverbindungen (IVb)¹. Ähnlich verhalten sich Imidazole, wie Benzimidazol², und sekundäre aromatische Amine, wie Diphenylamin, α - und β -Phenylnaphthylamin³ usw. Technische Bedeutung hat bisher nur der stabilste Vertreter dieser Körperlasse, das N-Vinylcarbazol



erlangt, dessen Polymerisationsprodukt unter der Bezeichnung Luvican (in USA. als Polelectron) als hoch wärmebeständiger, elektrisch hervorragender thermoplastischer Kunststoff im Handel ist. Neben den grundlegenden Vinylierungsarbeiten mußten in diesem Fall neue Wege bei der Polymerisation beschritten werden (alkalisch-oxydative Suspensionspolymerisation⁴).

Ammoniak nimmt bei der Vinylierung eine Sonderstellung ein. Es reagiert in wäßriger Lösung mit Acetylen bei 130–140° C und 20–25 atü Druck bei Verwendung von Ni- oder Co-Hexamminsalzen als Katalysatoren – wohl über die nichtisolierbare Vinylaminzwischenstufe – weitgehend unter unmittelbarer Bildung von 2-Methyl-5-äthylpyridin (IVc), das auch in der Gasphase bei 200° C und 200 atü aus Ammoniak und Vinyläthern als Acetylenlieferanten über Katalysatoren (Cu-Phosphat) entsteht⁵. 2-Methyl-5-äthylpyridin ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für Pyridindicarbonsäure, Nikotinsäure und Nikotinsäureamid⁶ (Coramin und Fermentbestandteil) sowie für eine technisch brauchbare Nikotinsynthese (Umsetzung mit γ -Butyrolakton oder Methylpyrrolidon).

Die Vinylierungsreaktion ist ferner auf Carbon- und Sulfonsäureamide, wie N-Methyl- oder N-Phenylacetamid, p-Toluolsulfonamid usw., ausdehnbar, wobei u.a.

¹ DRP. 618120 (REPPE, KEYSSNER) v. 30.5.34; FP. 790467 v. 23.5.35. DRP. 651734 (W. WOLFF) v. 23.2.36; EP. 470116 v. 16.3.36. DRP. 646995 (REPPE, KEYSSNER, NICOLAI) v. 19.12.35. DRP. 624622 (REPPE, NICOLAI) v. 5.8.34. DRP. a.I. 66176 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 16.12.39; FP. 880372 v. 21.3.42. DRP. 642939 (KEYSSNER) v. 18.8.35; EP. 461357 v. 27.8.37. DRP. 642424 (KEYSSNER, WOLFF) v. 10.8.35.

² DRP. 708262 (REPPE, HRUBESCH, SCHLICHTING) v. 19.9.39.

³ DRP. 636213 (W. WOLFF) v. 7.2.35. DRP. a.I. 75788 (REPPE, HECHT, FINKENAUER) v. 31.8.43.

⁴ DRP. 664231 (REPPE, KEYSSNER, DORRER) v. 25.7.34. – FIKENTSCHER, Cellulosechem. 13, 58 (1932), vgl. DRP. 664231, Beisp. 20. – SOMMERFELD, Plast. Massen (Verlag Springer, Berlin 1934), S. 312. – DRP. 666416 (BECK, DORRER) v. 24.10.35. – BECK, Kunststoffe 27, 90 (1937).

⁵ DRP. a.I. 68341 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 29.11.40; FP. 893375 v. 8.4.43. DRP. a.I. 71583 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 19.2.42. DRP. a.I. 72666 (REPPE, KRZIKALLA, WOLDAN) v. 4.7.42. – Dupont, DRP. 588283 v. 24.6.31.

⁶ DRP. 741321 (TEICHMANN, BALDAUF) v. 13.2.41. DRP. 642939 (KEYSSNER) v. 18.8.35. DRP. a.I. 71244 (KRZIKALLA, WERNIGER) v. 31.12.41. DRP. a.I. 72860 (KRZIKALLA) v. 3.8.42; FP. 890215 v. 28.10.43.

die Kaliumsalze der Amide als Katalysatoren in Frage kommen¹. Größere Bedeutung erlangte bisher nur die Vinylierung der cyclischen Säureamide, in erster Linie des Pyrrolidons (Vb)², das, polymer als wasserlösliches Kolloid «Kollidon»³, in wäßriger Lösung Eingang in die Technik und als Blutersatzflüssigkeit «Periston» medizinische Verwendung gefunden hat⁴.

Die Vinylierung tertiärer Amine in wäßriger Lösung bzw. Suspension verläuft unter Druck und ohne Anwendung von Katalysatoren bereits bei sehr gelinden Bedingungen unter Bildung der entsprechenden quaternären Vinylammoniumverbindungen. Zum Beispiel ist auf diese Weise aus Trimethylamin in etwa 20%iger wäßriger Lösung bei etwa 60° C und 15 atü glatt Neurin erhältlich (VI)⁵.

Die bisher behandelten Vinylierungsreaktionen sind richtiger als «Heterovinylierung» zu bezeichnen, da stets das Acetylen unter Vermittlung eines Heteroatoms (O, S, N) an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt. Die Vinylierung unter Bildung einer neuen C–C-Brücke («Kohlenstoff»- oder «C-Vinylierung») ist nur bei der Umsetzung des Acetylen mit sich selbst, bei der Bildung des Vinylacetylen und seiner höheren Homologa nach NIEUWLAND⁶ bekanntgeworden. Auch die direkte Herstellung von Acrylnitril aus Acetylen und Blausäure mit Hilfe des NIEUWLANDSchen Katalysators kann in gewissem Sinn als «C-Vinylierung» aufgefaßt werden. Wenn auch in einigen Fällen, z.B. bei Substanzen mit beweglichen, durch Alkalimetalle vertretbaren Wasserstoffatomen,

¹ DRP. a.I. 63373 (REPPE, KRZIKALLA, DORNHEIM, SAUERBIER) v. 31.12.38.

² DRP. a.I. 63504 (REPPE, SAUERBIER, KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 16.1.39; FP. 865354 v. 3.5.40. DRP. a.I. 77228 (REPPE, KRZIKALLA) v. 17.4.44. DRP. a.I. 78089 (BENISCHKE) v. 23.8.44.

³ DRP. 737663 (REPPE, SCHUSTER, HARTMANN) v. 17.1.39; FP. 865428 v. 4.5.40. DRP. 738753 (SCHUSTER, HARTMANN) v. 7.5.39. DRP. 757355 (SCHUSTER, SAUERBIER, FIKENTSCHER) v. 2.8.39; FP. 879293 v. 13.1.42. DRP. a.I. 76306 (REPPE, HERRLE, FIKENTSCHER) v. 20.11.43.

⁴ DRP. 738994 (WEESE, HECHT, REPPE) v. 20.3.41. – HECHT und WEESE, Münch. med. Wschr. 1943, Nr. 1, S. 11. – BENNHOLD, SCHUBERT, Z. ges. exp. Med. 113, 722 und Klin. Wschr. 1944, I. 30. – KLEE, Münch. med. Wschr. 1943, Nr. 2, S. 29. – JEPPICH, Mschr. Kinderheilk. 92, 28 (1943). – TOENNIS, Richtl. für Behandlung von Gehirnverletzungen durch Geschosse und Beurteilung ihrer Folgen (LEHMANN, München 1942). – DUETTMANN, Zbl. Chir. 1941, 530. – BOVET, COURROISER und DUEROT, C.R. Acad. Sci. Paris 224, 70 (1947) u.a.m. – DRP. 743945 (FIKENTSCHER, GÄTH) v. 13.6.40. DRP. a.I. 78004 (SATTLER, KRÖPER) v. 9.8.44. DRP. a.I. 77863 (KRÖPER) v. 26.7.44.

⁵ DRP. a.I. 73024 (REPPE, MAGIN) v. 22.8.42. DRP. a.I. 74461 (REPPE, MAGIN) v. 26.2.43. DRP. 744414 (HECHT, GASSENMEIER) v. 18.8.39. FP. 879320 v. 16.2.42.

⁶ NIEUWLAND u.a., J. Amer. Chem. Soc. 53, 4197 (1931). – DUPONT (NIEUWLAND), DRP. 588283 v. 24.6.31; AP. 1811959 v. 13.9.28. AP. 1924979 v. 26.6.28. AP. 1926039 v. 16.2.32. – DRP. 639242 (STADTLER, AUERHAHN) v. 15.11.34; FP. 797642 v. 13.11.35. DRP. 707374 (STADTLER, LORENZ) v. 1.12.34; FP. 798309 v. 26.11.35. FP. 792642 (STADTLER, AUERHAHN) v. 18.7.35. DRP. 540003 (BAUMANN und TANNENBERGER) v. 24.5.30. Vinylacetylen neben Butadien durch Reduktion von Diacetylen mit CrCl₂.

Weitere Verfahren zur Darstellung von Vinylacetylen sind weniger erfolgreich. – Vgl. Ammonia Casale S.A., FP. 797935 v. 18.11.35. – Mignonac, FP. 805621 v. 12.8.35. – Consortium f. elektrochem. Ind., FP. 841013 v. 11.6.38; EP. 514929 v. 11.6.38.

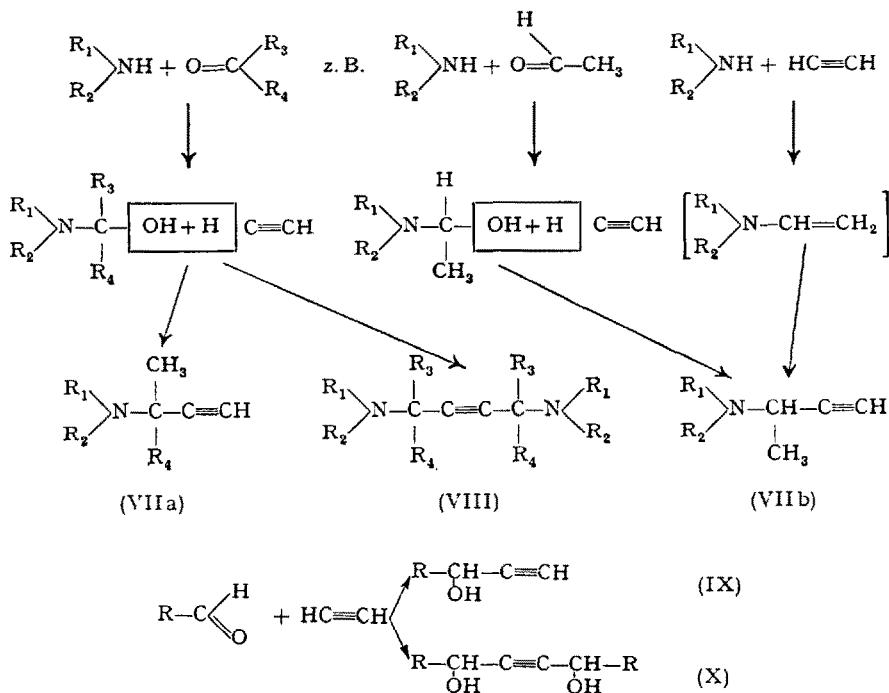
wie Inden und Fluoren, eine «C-Vinylierung» erzielt werden konnte und auch die Bildung der Oxystyrole (Tab. I, IIb)¹ als solche betrachtet werden kann, so steht doch das weite Gebiet der «Kohlenstoffvinylierung» der Forschung noch völlig offen.

Äthinylierung

Die Äthinylierungsreaktionen, bei denen das Acetylen im Gegensatz zur «Heterovinylierung» unter Er-

R₁ bis R₄ sind Wasserstoff- oder Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterocyclische Reste. Der Konstitutionsbeweis der Propargylamine (VIIa und b) ergibt sich aus der Identität der auf verschiedenen Wegen hergestellten Produkte¹ (s. nachstehendes Formelbild).

Die genannten Äthinylierungsreaktionen verlaufen mit Acetylen unter Druck (5–20 atü) und bei Temperaturen um 100°C mit Schwermetallacetyliden, insbesondere Acetylenkupfer, als Katalysator.



haltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt, können entsprechend den beiden Methingruppen des Acetylen sowohl einseitig als doppelseitig verlaufen. Je nach dem Ausgangsmaterial (Alkylolamine, Amine, Aldehyde oder Ketone) führen sie zu Propargylaminen (VIIa und b), Diaminobutinen (VIII)², Alkinolen (IX) und Alkindiolen (X)³, gemäß den obigen Formelbildern.

¹ Siehe Note 2, S. 96, Kol. 1.

² DRP. 724759 (REPPE, KEYSSNER, HECHT) v. 29.7.37. DRP. a.I. 75945 (REPPE, HECHT, FINKENAUER) v. 28.9.43. – MANNICH und CHANG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 418 (1933). – DRP. 734241 (REPPE, HECHT) v.10.12.38. – COFFMANN, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1978 (1935). – DRP. a.I. 60363 (REPPE, RITZENTHALER) v. 27.1.38; EP. 510876 v. 3.2.38. DRP. 725326 (REPPE, KEYSSNER) v. 28.8.37. DRP. 726714 (REPPE, KEYSSNER) v. 30.10.37. DRP. a.I. 66176 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 16.12.39; FP. 880372 v. 21.3.42. DRP. 765063 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 30.7.39; FP. 846475/51947 v. 13.2.42.

³ Vgl. LESPIEAU, Ann. Chim. (8) 27, 170 (1912). – DUPONT, Ann. Chim. (8) 30, 485 (1913). – LESPIEAU, Ann. Chim. (9) 2, 280 (1914). – JOZITSCH, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 38, 252 (1906). – DRP. 728466 v. 10.10.38. DRP. 740987 (REPPE, KEYSSNER) v. 20.11.37. DRP. a.I. 64231 (REPPE, STEINHOFER, SPÄNING, SCHMIDT) v. 29.3.39; Schw.P. 220204 v. 19.3.40. EP. 865299 v. 30.4.40. DRP. 740514 (REPPE, STEINHOFER, SPÄNING, LOCKER) v. 8.9.39; Schw.P. 220208 v. 29.7.40.

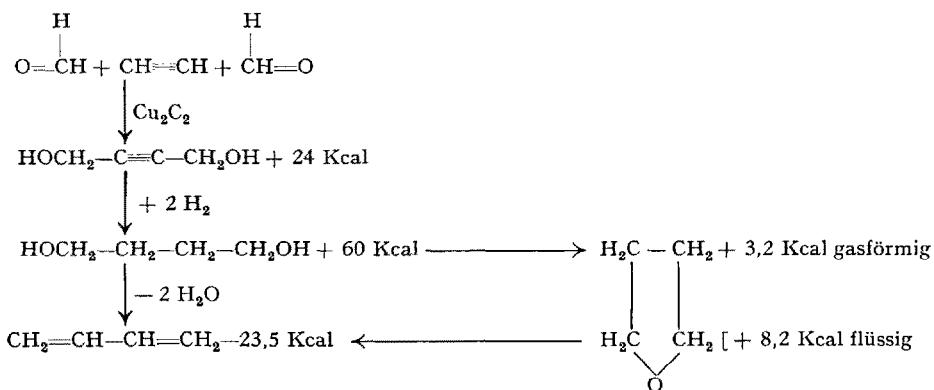
Von großem technischen Interesse ist die Alkinolsynthese mit Formaldehyd, die u.a. zu einem neuen Butadienverfahren führt (s. Formel S. 99).

Die erste Stufe, die Butindiolstufe des im größten technischen Maßstab in Ludwigshafen ausgearbeiteten neuen Bunaverfahrens, wird in 18 m langen Hochdrucktürmen von 1,5 m lichter Weite durchgeführt. Jedes der 8 vorhandenen Aggregate von gleicher Größe enthält 25 m³ Kontaktträger, auf dem je 1,5 t Acetylenkupfer, also insgesamt 12 t Acetylenkupfer, niedergeschlagen sind. Über den Kupferacetylidkatalysator rieselt eine technische wäßrige Formaldehydlösung bei 100°C herab, während in gleicher Richtung 350 m³ reines Acetylen pro Aggregat bei 5 atü im Kreislauf geführt werden. Jeder der 8 Reaktionstürme produziert täglich

DRP. 729289 (NIEMANN, V. KUTEPOW) v. 6.9.40. DRP. a.I. 70052 (REPPE, PASEDACH) v. 12.7.41. DRP. 764596 (REPPE, STEINHOFER, SPÄNING, RAGER) v. 12.3.39. DRP. a.I. 64178 (EBEL, PESTA) v. 24.3.39. DRP. 744081 (EBEL, PESTA) v. 21.7.38; FP. 862386 v. 13.7.39. DRP. 734881 (REPPE, STEINHOFER, TRIESCHMANN) v. 25.7.39. DRP. 725326 (REPPE, KEYSSNER) v. 28.8.37. DRP. 726714 (REPPE, KEYSSNER) v. 30.10.37; EP. 508062 v. 20.12.37.

¹ DRP. 730850 (REPPE, H. SCHOLZ) v. 28.11.37; FP. 846475 v. 23.11.38. DRP. 765063 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 30.7.39; FP. 846475/51947 v. 13.12.42.

etwa 20 t Butindiol 100%ig in Form einer etwa 30%igen wäßrigen Lösung. Die hierbei getroffenen Sicherheitsmaßnahmen (Gaskompression und Gasförderung mittels Wasserringpumpen, Auslegen sämtlicher weiten Rohre mit Rohrbündeln, Ausfüllen aller freien Räume (Krümmer, Abscheider) mit Raschig-Ringen usw. ge-



stalten dieses auf den ersten Blick als außerordentlich gewagt erscheinende Verfahren völlig gefahrlos. Die genannten Sicherheitsmaßnahmen wirken einer eventuell entstandenen Zersetzung entgegen, verhindern schädliche Explosionen und machen vor allem Detonationen unmöglich.

Der für die technische Butindiolsynthese verwandte Katalysator wird durch Imprägnieren von Kieselsträngen (geformtes Kieselgel) mit Kupfer-Wismutnitrat-Lösung (Kupfer:Wismut = 12:4), nachfolgendes Trocknen und Muffeln bei etwa 400°C und «Entwicklung» des so gewonnenen CuO-Bi₂O₃-Katalysators im Reaktionssturm durch Behandeln mit verdünnter Formaldehydlösung und N₂-haltigem Acetylen unter Druck hergestellt. Hierbei entsteht aus dem Kupferoxyd Kupferacetylid bzw. eine Additionsverbindung von Kupferacetylid und Acetylen, die den eigentlichen Katalysator darstellt.

Die die Reaktionstürme verlassende etwa 35%ige wäßrige Butindiollösung, die geringe Mengen Propargylalkohol und nicht umgesetzten Formaldehyd enthält (Ausbeute 92% Butindiol neben 4% Propargylalkohol), wird nach Abtrennung und Rückführung des Propargylalkohols¹ und nicht umgesetzten Formaldehyds unmittelbar kontinuierlich der Hochdruckhydrierung bei 200–300 atü H₂-Druck und 70–140°C mit einem auf Träger fixierten Cu-Ni-Mn-Katalysator unterworfen² (Rieselverfahren). Die erhaltene etwa 35%ige wäßrige Butindiollösung (Ausbeute etwa 95%

d. Th. neben geringen Mengen Butanol) wird nach Zugabe kleiner Mengen Phosphorsäure ($p_{\text{H}} 2$) auf 270°C aufgeheizt, wobei sich ein Druck von 70 atü einstellt¹. Unter diesen Bedingungen erfolgt praktisch quantitativ Dehydratisierung des Butandiols in seiner etwa 35%-igen wäßrigen Lösung zum Tetrahydrofuran, das laufend

entspannt und mittels eines spezifischen Dehydratisierungskatalysators (NaH₂PO₄ + H₃PO₄ + Butylaminophosphat auf gekörntem Graphit) im Kreislaufverfahren in Butadien übergeführt wird². Das mit dem technischen Formaldehyd in die Synthese eingebrachte Wasser wird durch Einschaltung der Tetrahydrofuranstufe ohne Verdampfung mit allen im Laufe der Synthese entstandenen Verunreinigungen entfernt.

Gegenüber dem Vierstufenverfahren³ bietet der neue Weg den großen Vorteil, daß theoretisch nur die Hälfte der Kohlenstoffatome des Butadiens dem Acetylen, der Rest jedoch der energetisch günstiger liegenden Wassergasbasis entstammt. Praktisch ist infolge Bildung geringerer Nebenprodukte und höherer Ausbeuten weniger als ein Drittel des beim Vierstufenverfahren benötigten Acetylens erforderlich. Die Energiebilanz wird dadurch wesentlich verbessert. Außerdem entfällt bei dem neuen Verfahren die Verwendung des gesundheitsschädlichen Quecksilbers, während beim Vierstufen-

(NIEMANN, TRIESCHMANN) v. 20.6.42. DRP. 743000 (REPPE, TRIESCHMANN) v. 25.6.42; FP. 906116 v. 27.7.44. DRP. a.I. 69381 (STEINHOFER, TRIESCHMANN) v. 5.4.41. DRP. a.I. 69382 (STEINHOFER, TRIESCHMANN) v. 8.4.41.

¹ DRP. 696779 (REPPE, HECHT, STEINHOFER) v. 30.10.37. DRP. 700036 (REPPE, HECHT, STEINHOFER) v. 23.12.37. Dehydratation in flüssiger Phase. – DRP. 715815 (REPPE, HECHT, STEINHOFER) v. 9.11.37. Dehydratation in der Gasphase.

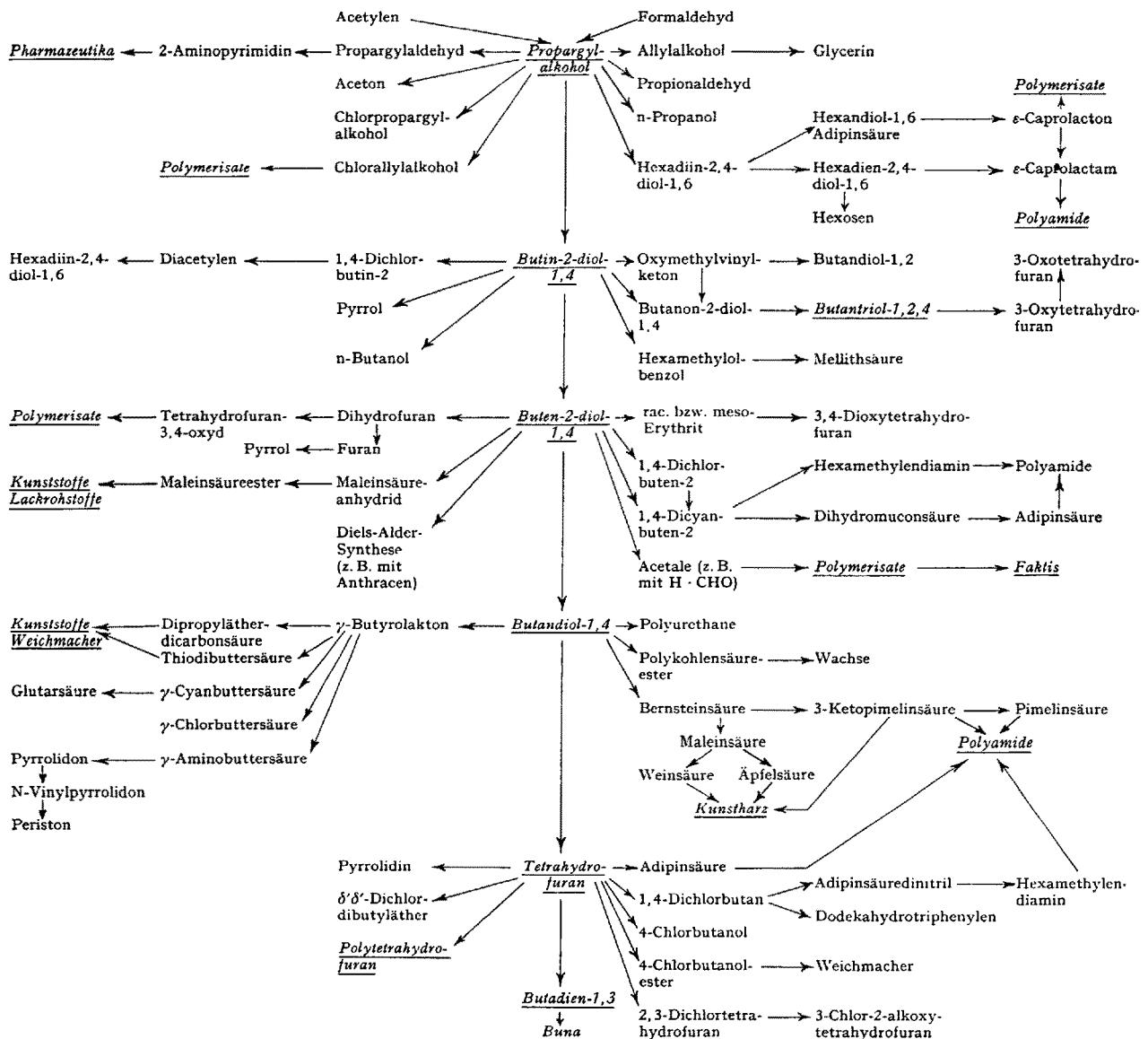
Vgl. ferner HENRY, C.R.Acad. Sci. Paris 143, 1221 (1906). – DRP. 711709 (REPPE, TRIESCHMANN) v. 6.5.39; FP. 865065 v. 19.4.40. DRP. 713565 (REPPE, TRIESCHMANN) v. 20.6.39. DRP. 721004 (REPPE, EILBRACHT, TRIESCHMANN, HRUBESCH) v. 30.4.40. DRP. 740187 (HRUBESCH, v. KUTEPOW) v. 4.4.40.

² Österr.P. 82804 (MATHEWS und STRANGE) v. 15.11.15; EP. 21173 (SPENCE, CLARK) v. 17.9.12. DRP. 725532 (REPPE, STEINHOFER, HECHT) v. 5.11.37.

Vgl. ferner OSTROMYSSLINSKI, J. Russ.phys.chem. Ges. 47, 1472, 1969 (1915); Chem. Zbl.I., 780, 1133 (1916). – DRP. 578994 (REPPE, HOFFMANN) v. 3.12.27. DRP. 610371 (REPPE, HOFFMANN) v. 15.3.28. DRP. a.I. 67477 (REPPE, STEINHOFER, DAUMILLER) v. 19.7.40. DRP. 764947 (REPPE, STEINHOFER, DAUMILLER) v. 7.4.39; FP. 864674 v. 5.4.40. DRP. a.I. 64312 (RAGER, SCHMIDT) v. 6.4.39.

³ Acetaldehyd → Aldol → 1,3-Butenglycol → Butadien.

Tabelle II
Alkinolsynthese mit Formaldehyd



verfahren pro t Buna etwa 4 kg Quecksilber verloren gehen.

Die technische Bedeutung der neuen Alkinolsynthese aus Formaldehyd und Acetylen besteht nun nicht nur in einer neuen Synthese des Butadiens und damit des Bunas, sondern es eröffnen sich darüber hinaus neue, technisch einfache Wege zur Darstellung bisher nur schwer zugänglicher Körperflassen. Nähere Einzelheiten sind aus obiger Tab. II¹, die aber nur die

hauptsächlichsten Reaktionsmöglichkeiten enthält, zu ersehen.

Aus Acetylen und Formaldehyd entsteht unter der katalytischen Einwirkung von Acetylenkupfer zunächst Propargylalkohol, der durch Anlagerung eines weiteren Mols Formaldehyd in Butindiol übergeht. Man kann nun durch geeignete Maßnahmen (Erhöhung der Acetylenkonzentration, Arbeiten unter Zusatz von Lösungsmitteln, Variation des Katalysators, Gegenstromprinzip usw.) die Reaktion auch so leiten, daß sich überwiegend Propargylalkohol neben nur wenig Butindiol bildet. Auf diesem Wege ist heute der Propargylalkohol in beliebigen Mengen herstellbar und ein billiges Ausgangsmaterial für weitere Synthesen geworden.

Die Hydrierung des Propargylalkohols ist ein Musterbeispiel für die selektive Katalyse. Je nach der Art des Katalysators und der angewandten Reaktionsbe-

¹ DRP. a.I. 71910 (KRZIKALLA, FROST, WOLDAN) v. 24.3.42. – DRP. a.I. 71964 (REPPE, PASEDACH) v. 2.4.42; EP. 905135 v. 19.6.44. DRP. a.I. 70003 (PASEDACH, STEINHOFER) v. 4.7.41. DRP. a.I. 76963 (KRÖPER) v. 3.3.44. – DRP. a.I. 69640 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 19.5.41. DRP. a.I. 72456 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 8.6.42. – DRP. 734474 (SCHUSTER, KELLER) v. 20.4.41. DRP. a.I. 64748 (SCHUSTER, KELLER) v. 3.6.39; FP. 923893 v. 15.3.46. DRP. a.I. 64959 (SCHUSTER, KELLER) v. 24.6.39. – DRP. a.I. 70999 (REPPE, PISTOR) v. 1.12.41. – DRP. 764595 (REPPE, PASEDACH) v. 14.2.39.

dingungen (in erster Linie des ρ_H) können entweder Allylalkohol¹ oder n-Propanol oder auch Propionaldehyd² ohne wesentliche Nebenprodukte erhalten werden. Die partielle Hydrierung des Propargylalkohols führt in guter Ausbeute zum Allylalkohol, der in bekannter Weise, z.B. durch Anlagerung von unterchloriger Säure (bzw. Chlor und Wasser), und nachfolgende Verseifung oder durch unmittelbare Anlagerung von H_2O_2 mittels OsO_4 als Katalysator in Glycerin übergeführt werden kann. Diese Reaktionsfolge ist eine elegante neue Synthese für das in vielen Fällen unersetzbare Glycerin.

Es ist noch kurz darauf hinzuweisen, daß Propargylalkohol leicht Halogenwasserstoff addiert und in Chlorallylalkohol³, der für Polymerisate und Mischpolymerisate als solcher oder auch in Form seiner Ester Verwendung finden kann, übergeht. Bei der Oxydation des Propargylalkohols, z.B. mit Braunstein-Schwefelsäure, erhält man den interessanten Propargylaldehyd⁴, das wichtige Ausgangsmaterial für 2-Amino-pyrimidin (Komponente für Pyrimal oder Debenal). Unter dem katalytischen Einfluß von Kupferchlorür lassen sich 2 Moleküle Propargylalkohol mit Luft oder Sauerstoff zu Hexadiin-2,4-diol-1,6⁵ zusammenoxydieren, das leicht in Hexandiol-1,6 und weiterhin in Adipinsäure übergeführt werden kann. Durch katalytische Dehydrierung ist aus Hexandiol-1,6 leicht ϵ -Caprolakton⁶ und hieraus ϵ -Caprolaktam, wichtige Bausteine für Polyamide, erhältlich. Die Addition von Alkoholen, z.B. Methanol an Propargylalkohol, führt über das zunächst entstehende Dimethyl-dimethoxydioxan zum bisher schwer zugänglichen Acetol⁷.

Butindiol, das erste Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese, zeigt einige interessante Reaktionen. Ähnlich wie 3 Moleküle Acetylen unter Bildung des Benzolringes zusammentreten können, vereinigen sich unter bestimmten Bedingungen 3 Moleküle Butindiol zum Hexamethylolbenzol. Der Ersatz der Hydroxylgruppen des Butindiols durch Chlor mit Hilfe von Thionylchlorid und die anschließende HCl-Abspaltung aus dem zunächst erhaltenen 1,4-Dichlorbutin mittels alkoholischen Kalis bietet einen bequemen Weg zur Herstellung von Diacetylen⁸ im Laboratorium.

¹ DRP. a.I. 69383 (SCHLICHTING, KLAGER) v. 8.4.41. DRP. a.I. 72095 (höhere Homologe des Propinols) (REPPE, SCHLICHTING, KLAGER, FRIEDERICHI) v. 25.4.42. DRP. a.I. 74084 (REPPE, BAUER) v. 12.1.43; FP. 903625 v. 24.4.44.

² DRP. 717062 (TRIESCHMANN, JUTZ, REICHENEDER) v. 3.10.39. – WESTON und ADKINS, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2430 (1929).

³ DRP. 764595 (REPPE, PASEDACH) v. 14.2.39.

⁴ DRP. a.I. 76416 (LEVERKUSEN) v. 1.12.43.

⁵ SALKIND und NOGAIDELI, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.)

⁸ (70), 1816 (1938); Chem. Zbl. 1939, I, 4919. – SALKIND und

GVERDZITELI, J. Chim. gén. (russ.) 9, 971 (1939); Chem. Zbl. 1940, I,

1004. – DRP. a.I. 73728 (REPPE, KOHLER) v. 1.12.42; FP. 906142

v. 28.7.44. DRP. a.I. 78486 (REPPE, v. KUTEPOW, KRÖPER) v. 6.11.

44. DRP. a.I. 72176 (REPPE, KOHLER) v. 1.5.42. DRP. a.I. 70916

(KOHLER, SCHLICHTING, PREISS) v. 19.11.41.

⁶ DRP. 704237 (REPPE, KRÖPER, W. SCHMIDT) v. 3.9.38.

⁷ BERGMANN und LUDEWIG, Liebigs Ann. Chem. 436, 174 (1924).

⁸ DRP. 740637 (KEYSSNER, EICHLER) v. 20.1.39. DRP. a.I.

61962 (REPPE, KEYSSNER, SCHMIDT) v. 16.7.38.

Butindiol verhält sich bei der Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen ähnlich wie Propargylalkohol. Bei hohen Temperaturen mit Kupferkatalysatoren wird überwiegend n-Butanol¹ erhalten; die partielle Hydrierung führt zum Butendiol², und zwar überwiegend zur cis-Form, die Perhydrierung zum Butandiol. Butindiol lagert in verdünnter wäßriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Quecksilbersulfat und Schwefelsäure 1 Mol H_2O an, wodurch nach vorheriger Umlagerung zu Oxyvinylmethylketon 2-Ketobutandiol-1,4³ entsteht. Durch katalytische Hydrierung wird hieraus Butantriol-1,2,4⁴ gewonnen, das in vielen Fällen an Stelle von Glycerin eingesetzt⁵ und durch Wasserabspaltung in 3-Oxytetrahydrofuran übergeführt werden kann⁶.

Die Oxydation des Butendiols mit unterchloriger Säure oder Wasserstoffperoxyd bzw. Natriumpersulfat liefert razemischen Erythrit⁷; mit Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator entsteht Mesoerythrit⁸. Der auf diesen Wegen jetzt leicht zugänglich gewordene Erythrit kann für die Herstellung von Alkydharzen und Weichmachern sowie als Tetranitrol für pharmazeutische Zwecke verwendet werden. Bei der katalytischen Oxydation des Butendiols in der Gasphase entsteht die für das gesamte Gebiet der Kondensations- und Polymerisationsreaktionen wichtige Maleinsäure. Zweckmäßigerweise wird hierbei der innere Äther des Butendiols, das Dihydrofuran⁹, eingesetzt.

Butandiol kann auf Grund seiner Eigenschaft als Glycerinersatz verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt werden. Seine Ester mit ein- und mehrbasischen Carbonsäuren, Polyacetale, Polykohlenstoffsäureester usw., sind hochwertige Weichmacher,

¹ DRP. a.I. 61116 (SCHULZ, WENDERLEIN) v. 16.4.38; FP. 853148 v. 15.4.39.

² DRP. a.I. 61116 (SCHULZ, WENDERLEIN) v. 16.4.38; FP. 853148 v. 15.4.39, Beispiel 4. DRP. a.I. 59465 (REPPE, SCHNABEL) v. 30.10.37; EP. 508543 v. 29.12.37 (Reduktion mit Zinkstaub und Alkalihydroxyd). DRP. 727476 (REPPE, ROTHHAAS, SCHMIDT, LÜHDEMANN) v. 25.3.37; EP. 501015 v. 16.8.37. DRP. 753951 (REPPE, ROTHHAAS) v. 14.5.37; EP. 504957 v. 29.12.37. DRP. 734312 (SCHNABEL, SCHMIDT, HEINTZ) v. 20.7.38. DRP. a.I. 60216 (REPPE, FRIEDERICHI) v. 24.3.41.

³ DRP. 750057 (REPPE, PASEDACH) v. 26.11.40. DRP. a.I. 75905 (REPPE, PASEDACH) v. 21.9.43. DRP. a.I. 75907 (REPPE, PASEDACH) v. 21.9.43. DRP. a.I. 71962 (REPPE, PASEDACH) v. 2.4.42; FP. 892190 v. 13.3.43. DRP. a.I. 71963 (REPPE, PASEDACH) v. 2.4.42; FP. 903685 v. 26.4.44.

⁴ DRP. a.I. 68423 (REPPE, PASEDACH) v. 7.12.40; Schw.P. 227122 v. 20.2.42. DRP. a.I. 69275 (REPPE, PASEDACH) v. 29.3.41; FP. 892145 v. 12.3.43.

⁵ DRP. a.I. 69275 (REPPE, PASEDACH) v. 29.3.41.

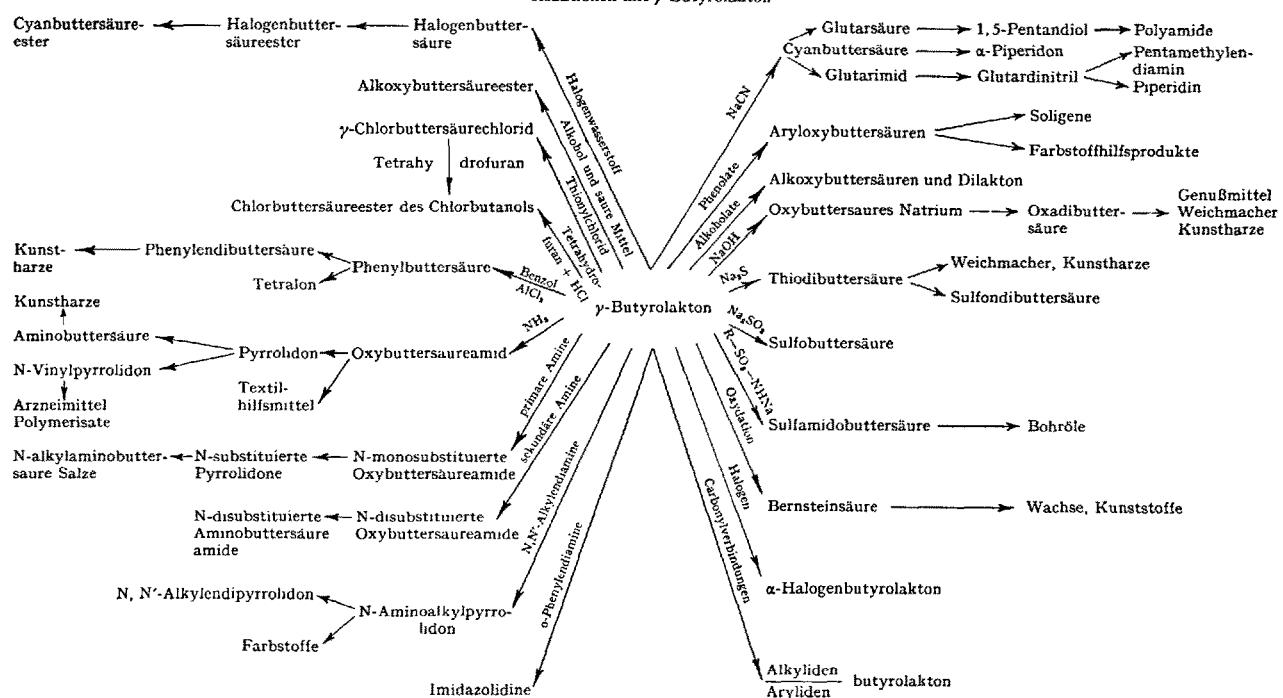
⁶ DRP. a.I. 72555 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 20.6.42. DRP. a.I. 72688 (KRÖPER) v. 9.7.42; FP. 903058 v. 28.3.44.

⁷ DRP. 734025 (REPPE, SCHNABEL) v. 26.2.38; EP. 512182 v. 27.6.38. DRP. a.I. 71172 (KRZIKALLA) v. 20.12.41. DRP. a.I. 77561 (KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 9.6.44.

⁸ DRP. a.I. 74206 (BAUER) v. 29.1.43. DRP. a.I. 75412 (BAUER) v. 24.2.43. DRP. a.I. 74494 (BAUER) v. 4.3.43. DRP. a.I. 74734 (AMBROS, BAUER) v. 21.3.43. DRP. a.I. 75762 (BAUER) v. 28.8.43.

⁹ DRP. 695218 (REPPE, SCHNABEL) v. 3.2.38. DRP. 695219 (REPPE, SCHNABEL) v. 3.2.38. DRP. 709370 (REPPE, DROSSBACH) v. 31.10.37. DRP. a.I. 72106 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 27.4.42.

Tabelle III

Reaktionen mit γ -ButyrolaktonWachse und Lackrohstoffe¹.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Butandiol bei der Dehydrierung. Statt des zu erwartenden Bernsteinodialdehyds entsteht über Kupferkatalysatoren bei etwa 200°C — wahrscheinlich infolge intramolekularer CANIZZAROScher Reaktion — γ -Butyrolakton in nahezu quantitativer Ausbeute².

Die jetzt leichte Zugänglichkeit des γ -Butyrolaktons rückt wiederum eine ganze Körperklasse in den Kreis fabrikatorischer Erwägungen. Wie die Tab. III³ zeigt, entstehen mit Halogenwasserstoffen γ -Halogenbuttersäuren, mit Alkalilaugen oxybuttersaures bzw. dipropylätherdicarbonsaures Alkali, mit Natriumsulhydrat thiodibuttersaures Natrium⁴ usw. Beide Dicarbonsäuren

sind interessante Ausgangsmaterialien für Polyamide, Alkydharze und Weichmacher. Mit Natriumcyanid entsteht aus γ -Butyrolakton γ -cyanbuttersaures Natrium¹. Durch Hydrierung der Cyanbuttersäure ist α -Piperidon² und durch Verseifung Glutarsäure erhältlich. Letztere, eine brauchbare Komponente für Alkydharze und Weichmacher, kann katalytisch mit Ammoniak in ihr Dinitril und dieses weiterhin durch Hydrierung sowohl in Pentamethyldiamin-1,5 als auch in Piperidin³ verwandelt werden. Pentandiol-1,5 ist durch katalytische Hydrierung des Glutarsäureesters gewinnbar. Sowohl Pentamethyldiamin-1,5 als Pentandiol-1,5 können als Bausteine für Superpolyamide und -urethane dienen. Butyrolakton reagiert ferner mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung FRIEDEL-CRAFTSScher Katalysatoren. Es entstehen z. B. aus Benzol, Butyrolakton und Aluminiumchlorid Phenylbuttersäure und Phenylendibuttersäuren⁴; Phenolate bilden mit Butyrolakton Alkalosalze der Phenoxybuttersäuren⁵, die in Form ihrer Kobalt-, Mangan-, Zink- und Bleisalze als Trockenstoffe (Soligene) und in Form ihrer Ester mit mehrwertigen Alkoholen als Farbstoffhilfsprodukte von Interesse sind. Mit Ammoniak oder Ami-

¹ DRP. a. I. 73977 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 4. 1. 43. DRP. a. I. 68699 (HÖCHST) v. 24. 1. 41. DRP. 728981 (LEVERKUSEN) v. 13. 11. 37. DRP. a. I. 73748 (STEINHOFER, PESTA) v. 2. 12. 42; FP. 903857 v. 28. 4. 44. DRP. a. I. 74018 (PESTA) v. 28. 12. 42; FP. 905759 v. 11. 7. 44. DRP. a. I. 70900 (KRZIKALLA) v. 15. 11. 41. DRP. a. I. 76519 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 24. 12. 43. DRP. a. I. 76419 (KRZIKALLA, FLICKINGER) v. 15. 12. 43. DRP. a. I. 77440 (KRZIKALLA, FLICKINGER) v. 25. 5. 44.

² DRP. 699945 (REPPE, KRÖPER, SCHMIDT) v. 16. 7. 38. DRP. 704237 (REPPE, KRÖPER, SCHMIDT) v. 3. 9. 38. DRP. a. I. 68397 (REPPE, KRÖPER, JOOST) v. 6. 12. 40. DRP. 743749 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 31. 1. 42. DRP. 780579 (REPPE, KRÖPER) v. 13. 10. 39.

³ DRP. 743661 (KRZIKALLA, ALT) v. 27. 4. 40; Belg. P. 450587 v. 11. 5. 43; FP. 894580 v. 11. 5. 43. — DRP. a. I. 70592 (KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 26. 9. 41; FP. 885854 v. 11. 9. 42. DRP. a. I. 68502 (KRZIKALLA) v. 19. 12. 40. — DRP. a. I. 71984 (KRZIKALLA) v. 4. 4. 42; FP. 894374 v. 3. 4. 43.

⁴ DRP. 759483 (HAUSSMANN, BÄUMLER, GRÄFINGER) v. 23. 12. 38; FP. 883638 v. 27. 6. 42. DRP. 741153 (KRZIKALLA, HOCHADEL) v. 19. 10. 40. DRP. a. I. 67476 (KRZIKALLA, ARMBRUSTER) v. 19. 7. 40; FP. 880237 v. 16. 3. 42. DRP. a. I. 73136 (HAUSSMANN, BÄUMLER) v. 10. 9. 42. DRP. a. I. 73976 (KRZIKALLA, ALT) v. 31. 12. 42. DRP. a. I. 71094 (HAUSSMANN, GRÄFINGER) v. 15. 12. 41. DRP. a. I. 66883 (HAUSSMANN, GRÄFINGER) v. 19. 4. 40. DRP. a. I. 70051 (KRZIKALLA, KLING) v. 11. 7. 41; FP. 883419 v. 20. 6. 42; Schw. P. 230912 v. 3. 6. 42. DRP. a. I. 76864 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 19. 2. 44.

¹ DRP. 707853 (HAUSSMANN, BÄUMLER) v. 3. 12. 38. — Vgl. ferner WISLICENUS, Liebigs Ann. Chem. 223, 102 (1886). — BLAISE, Bull. Soc. Chim. France (3) 29, 335 (1903); BLANC (3) 33, 886, 904 (1905).

² DRP. 765203 (KRÖPER) v. 2. 8. 39. DRP. a. I. 70834 (REPPE, KRÖPER) v. 7. 11. 41.

³ DRP. a. I. 71345 (REPPE, BAUER) v. 13. 1. 42.

⁴ FITTIG und SHIELDS, Liebigs Ann. Chem. 288, 204 (1895).

⁵ STRÖM, Liebigs Ann. Chem. 267, 200 (1892). — DRP. 745312 (KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 17. 10. 41. — DRP. 741687 (BÄUMLER, GRÄFINGER, HAUSSMANN) v. 25. 6. 39; FP. 894114 v. 20. 4. 43. DRP. a. I. 74095 (GOYERT, GRÄFINGER, HAUSSMANN, KALTSCHMITT) v. 18. 1. 43; FP. 905826 v. 13. 7. 44.

nen entstehen aus γ -Butyrolakton je nach den Reaktionsbedingungen entweder γ -Oxybuttersäureamide, die als Textilhilfsmittel verwendbar sind, oder α -Pyrrolidon bzw. dessen N-substituierte Derivate¹. Die Vinylierung des α -Pyrrolidons liefert N-Vinyl- α -pyrrolidon (s. S. 97, Kol. 2).

Tetrahydrofuran, das primäre Dehydratisierungsprodukt des 1,4-Butylenglykols, ist ein weiteres wertvolles Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese. Es dürfte allein als Lösungsmittel auf Grund seiner außerordentlichen Lösefähigkeit, die auch die Hochpolymeren, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylcarbazol, Kautschuk, Buna S usw., umfaßt, überragende Bedeutung erlangen². Darüber hinaus ist es die Muttersubstanz einer großen Anzahl jetzt technisch leicht zugänglicher Zwischenprodukte. Mit Salzsäure wird Tetrahydrofuran aufgespalten, wobei je nach den Reaktionsbedingungen 4-Chlorbutanol, δ - δ' -Dichlordibutyläther oder 1,4-Dichlorbutan entstehen. Vom 1,4-Dichlorbutan führt ein Weg über das Adipinsäuredinitril (Umsetzung mit Natriumcyanid) zum Hexamethylendiamin, dem wichtigen Baustein der Polyamidchemie³. Tetrahydrofuran reagiert ferner mit Säurechloriden zu δ -Chlorbutanolestern⁴ (Weichmacher) und mit Chlor zu 2,3-Dichlortetrahydrofuran⁵, dessen in der 2-Stellung befindliches Chloratom leicht austauschbar ist, z.B. durch Alkoholreste⁶. Von großer technischer Bedeutung ist die Oxydation des Tetrahydrofurans mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure⁷, die in gleicher Weise auch aus Butandiol oder γ -Butyrolakton erhalten werden kann. Durch Chlorierung des Bernsteinsäureanhydrids⁸ sind Maleinsäure, Mono- und Dichlormaleins-

säure¹, durch Decarboxylierung Ketopimelinsäure² und Pimelinsäure³ erhältlich.

Wichtig ist die Umsetzung des Tetrahydrofuran mit Ammoniak oder Aminen zum Pyrrolidin bzw. seinen N-Substitutionsprodukten⁴, aus denen sich Kautschuk-alterungsschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger gewinnen lassen. Die Dehydrierung der Pyrrolidine führt in die Pyrrolreihe⁵. Damit sind durch die neue Alkinolsynthese auch die Körperklassen der Pyrrolidine und Pyrrole, die bisher praktisch nicht zugänglich waren, für die technische Verwertung erschlossen worden.

Wie neuere Arbeiten MEERWEINS⁶ gezeigt haben, gelingt es, bei Verwendung bestimmter Katalysatoren den Fünfring des Tetrahydrofurans in der Weise aufzuspalten, daß sich in Ionenkettenreaktion eine kleinere oder größere Anzahl von Tetrahydrofuranmolekülen ätherartig zu weichharzartigen bis festen, kautschukartigen, plastischen Massen aneinanderlagert. Auffallend ist hierbei, daß der sonst so stabile Fünfring eine derartige Reaktion eingeht, wie sie nur vom Dreiring des Äthylenoxyds bekannt ist.

In analoger Weise wie Formaldehyd lassen sich auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd usw. unter dem katalytischen Einfluß von Kupferacetetylid zu Alkinolen und Alkindiolen umsetzen, wodurch sich wiederum eine große Zahl von Folgeprodukten⁷ ergibt. Die Reaktionen mit Acetaldehyd sind aus Tab. IV⁸ ersichtlich. An Stelle von Acetylenen selbst können ferner in allen Fällen beliebig einseitig substituierte Acetylene (Methyl-, Äthyl-, Vinylacetylen usw. und Diacetylen) eingesetzt werden.

Die Alkinolsynthese erweist sich geradezu als eine Fundgrube für neue Rohstoffe, die die Entwicklung einer großen Anzahl sehr wertvoller Produkte auf allen Gebieten der Anwendungstechnik (Lösungsmittel, Weich-

¹ DRP. 694043 (SCHUSTER, SEIB) v. 21.7.38; FP. 857915 v. 17.7.39. DRP. 730182 (SCHUSTER, SEIB, v. BANK) v. 22.8.39. DRP. 730911 (SCHUSTER, SEIB, v. BANK) v. 22.8.39. DRP. a.I. 76382 (HAUSSMANN, KALTSCHEIM) v. 10.12.43.

² DRP. 737954 (REPPE, HECHT, OSCHATZ) v. 19.2.38; EP. 510902 v. 26.2.38. DRP. a.I. 69442 (HECHT) v. 23.4.41. DRP. 729289 (NIE-MANN, v. KUTEPOW) v. 6.9.40; FP. 880578 v. 27.3.42; It.P. 394862 v. 17.1.42.

³ DRP. a.I. 64519 (TRIESCHMANN, MANCHEN) v. 6.5.39; FP. 865446 v. 6.5.40. – Dupont, Cass. AP. 2218018 v. 2.5.38. – DRP. a.I. 65410 (KRÖPER) v. 10.8.39; FP. 879343 v. 17.2.42. DRP. a.I. 65316 (TRIESCHMANN) v. 29.7.39; AP. 2245509 v. 26.6.40. DRP. a.I. 71587 (SCHLICHTING, HREBESCH) v. 26.3.42. DRP. a.I. 72028 (MAIER, KRZIKALLA, MERSCHEL, SCHULTE) v. 15.4.42. DRP. a.I. 70708 (KRÖPER) v. 20.10.41. DRP. a.I. 70637 (KRÖPER) v. 9.10.41; FP. 898017 v. 13.9.43. DRP. a.I. 70532 (KRÖPER) v. 26.9.41. DRP. a.I. 70707 (KRÖPER) v. 20.10.41; FP. 879343/52495 v. 2.10.42. DRP. a.I. 65187 (TRIESCHMANN, MANCHEN) v. 19.7.39. DRP. a.I. 62337 (SCHMITT, MANCHEN) v. 26.8.38; FP. 859414 v. 23.8.39. DRP. a.I. 62498 (SCHMITT, MANCHEN) v. 22.9.38. DRP. a.I. 76381 (GASSENMEIER) v. 8.12.43. DRP. a.I. 76865 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 19.2.44. DRP. a.I. 77532 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 3.6.44.

⁴ DRP. 736428 (MANCHEN, W. SCHMIDT) v. 20.8.38; FP. 859068 v. 16.8.39. – CLOKE und PILGRIM, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2667 (1939).

⁵ DRP. 703956 (REPPE, KRÖPER) v. 15.10.38.

⁶ DRP. a.I. 69021 (REPPE, KRÖPER) v. 1.3.41. DRP. a.I. 73053 (KRÖPER) v. 21.8.42.

⁷ DRP. a.I. 66156 (EBEL, PYZIK) v. 15.12.39; FP. 879534 v. 21.2.42. – It.P. 388682 v. 5.12.40. – Vgl. auch HAMONET, C.R. Acad. Sci. Paris 123, 631 (1901). – DRP. a.I. 73439 (EBEL, PYZIK) v. 24.10.42; FP. 903083 v. 29.3.44.

⁸ DRP. a.I. 69449 (EBEL, PÖHLER) v. 23.4.41.

¹ DRP. 753540 (EBEL, PYZIK, ALT) v. 11.4.41.

² DRP. 753472 (EBEL, PYZIK, PÖHLER) v. 19.10.41. DRP. a.I. 65598 (UFER, MATAUCH, EBEL, KRÖPER) v. 11.9.39; FP. 882260 v. 22.5.42. DRP. a.I. 77742 (BRETSCHNEIDER) v. 5.7.44.

³ DRP. a.I. 74664 (EBEL, PYZIK) v. 25.3.43.

⁴ DRP. 748757 (BAUER) v. 25.7.40. DRP. a.I. 60741 (REPPE, SCHUSTER) v. 8.8.38; FP. 851178 v. 4.3.39. – JURJEW und PROKINA, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) 7 (69), 1668 (1937); [Chem. Zbl. 1938, II, 3239; 11 (73), 2945 (1941). – DRP. 706693 (SCHUSTER, WEISS, HARTMANN) v. 11.1.39.

⁵ DRP. 701825 (REPPE, SCHUSTER, WEISS) v. 29.3.38; FP. 852169 v. 27.3.39.

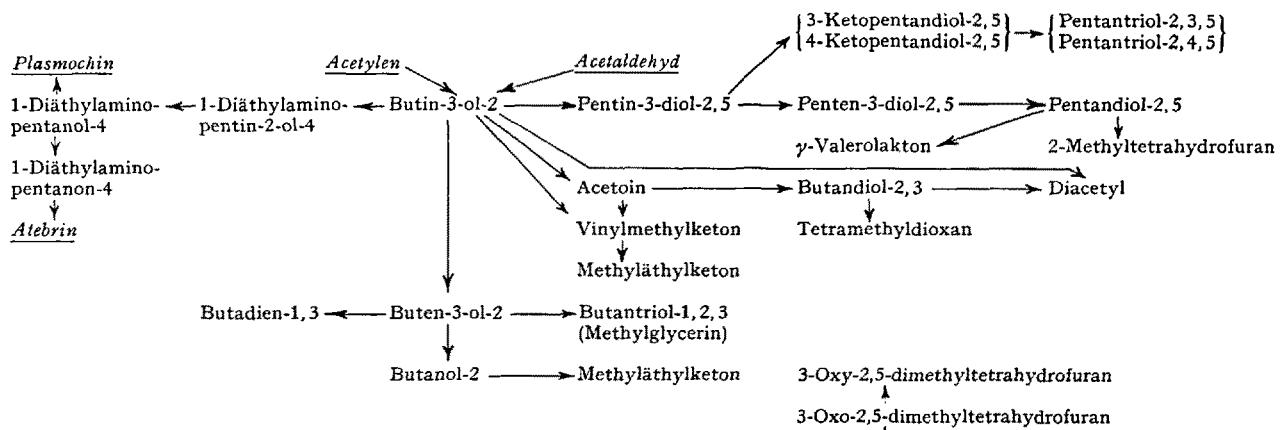
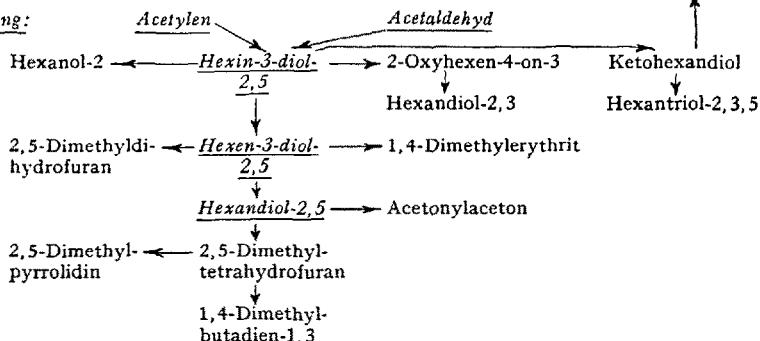
⁶ MEERWEIN, J. prakt. Chem. (2) 147, 257 (1937). – DRP. 741478 (MEERWEIN) v. 20.6.39.

⁷ DRP. 753209 (REPPE, KRÖPER) v. 10.7.40. DRP. a.I. 73298 (KRÖPER) v. 6.10.42. DRP. a.I. 73299 (KRÖPER) v. 7.10.42. DRP. a.I. 73309 (KRÖPER, KOHLER) v. 9.10.42. DRP. a.I. 69860 (REPPE, JOOST) v. 18.6.41. DRP. 753125 (REPPE, JOOST) v. 18.7.41. DRP. a.I. 70994 (REPPE, JOOST) v. 27.11.41. DRP. a.I. 72096 und 72104 (REPPE) v. 25.4.42. – DANE, Synthesen in der Reihe der Steroide, Angew. Chem. 52, 655 (1939). – DRP. a.I. 66689 (REPPE, KRÖPER) v. 12.3.40. DRP. 744081 (EBEL, PESTA) v. 21.7.38; FP. 862386 v. 13.7.39. DRP. a.I. 62932 (EBEL, PESTA) v. 21.11.38; Jap.P. 144469 v. 14.3.41. DRP. 740987 (REPPE, KEYSSNER) v. 20.11.37. DRP. a.I. 59465 (REPPE, SCHNABEL) v. 30.10.37.

⁸ DRP. 752949 (WOLFEN) v. 28.6.40. DRP. 748757 (BAUER) v. 25.7.40; FP. 893374 v. 8.4.43. DRP. a.I. 68153 (SCHLICHTING, KLAGER) v. 31.10.40.

Tabelle IV

Alkinolsynthese mit Acetaldehyd

Einseitige Umsetzung:Zweiseitige Umsetzung:

machungsmittel, Kunststoffe, Kunstharze, Wachse, Textilhilfsmittel, Leder und Pelzhilfsmittel, Riechstoffe, Pharmazeutika usw.) möglich machten. Viele bisher lediglich als seltene Laboratoriumspräparate bekannte Produkte sind hierdurch heute großtechnisch herstellbar und interessante und wertvollste Ausgangsmaterialien, die vielen chemischen Abwandlungen unterworfen wurden.

Cyclisierung

Bereits im Jahre 1940 wurde bei Acetylendruckversuchen bei Einsatz bestimmter Nickelkatalysatoren und Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich Cyclooctatetraen aus 4 Molekülen Acetylen aufbauen läßt¹. Es ist auf diese Weise möglich geworden, das Cyclooctatetraen WILLSTÄTTERS², das bisher infolge seiner außerordentlich schwierigen Zugänglichkeit aus Pseudopelletierin, einem Alkaloid der Granatapfelbaumrinde, nur eine ausgesprochene Laboratoriumskuriosität geblieben war, in beliebigen Mengen unmittelbar aus Acetylen herzustellen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß Cyclooctatetraen, dessen Umwandlungsprodukt auch wirt-

schaftliches Interesse bietet, eines Tages in großen Mengen technisch hergestellt wird. Bietet doch die neue Synthese erstmalig einen Weg, von der technischen Seite her in das Gebiet des Achtrings und, wie weiter unten ersichtlich, auch in das des Sieben- und Vierrings vorzudringen.

Die Herstellung des Cyclooctatetraens geschieht im Rührautoklaven. Man läßt zum Beispiel Acetylen bei 60–70°C und 15–20 atü (davon 6 atü N₂) auf eine Suspension von Nickelcyanid in Tetrahydrofuran so lange einwirken, bis keine Acetylenaufnahme mehr erfolgt. Über die Wirkungsweise des Katalysators, des aus Nickelcyanid und Acetylen unter erhöhtem Druck zunächst vermutlich entstehenden Nickelacetylids oder einer losen Nickelacetylid/Acetylen-Verbindung kann man sich anhand der ersten Formel auf S. 105 orientieren.

Auch Nickelhalogenide, wie Nickelchlorid, sind nach Zusatz von Äthylenoxyd ebenfalls für die Reaktion brauchbar. Hierbei entsteht wohl unter der Einwirkung von Acetylen über das unbeständige Nickelchloralkoholat Nickelacetylid, das, wie oben ausgeführt, die Cyclisierung des Acetylen zum Cyclooctatetraen bewirkt (s. zweite Formel auf S. 105).

Von größtem Interesse sind die Reaktionen des Cyclooctatetraens, von denen nur einige hier angeführt werden können. Cyclooctatetraen reagiert je nach dem einwirkenden Agens nach 3 verschiedenen Formen: als

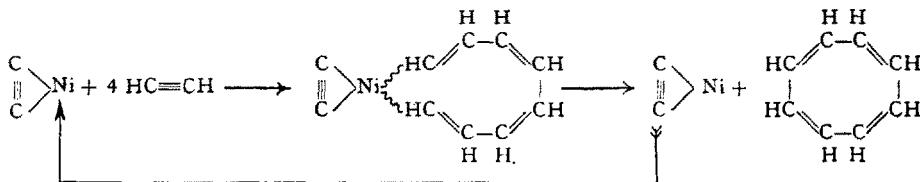
¹ DRP. a.I. 685579 (REPPE, TÖPEL) v. 30.12.40.

² WILLSTÄTTER und WASER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 3442; (1911). — WILLSTÄTTER und HEIDELBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 517 (1913).

Achtring¹ (Typ I), als mit einem Vierring kondensierter Sechsring² (Typ II) oder als Sechsring mit zwei angegliederten Dreiringen³ (Typ III). Unter bestimmten Reaktionsbedingungen erfolgt auch Spaltung des Vierrings⁴ (Typ II), wobei Derivate des Äthylbenzols ent-

stehen. Nach Reaktionstyp III bilden sich stets Derivate des p-Xylols (s. dritte Formel auf dieser Seite).

Wie Tab. V zeigt, bleibt der Achtring des Cyclooctatetraens bei katalytischer Hydrierung, Addition von

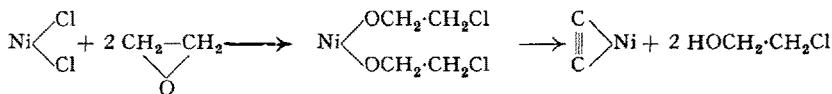


stehen. Nach Reaktionstyp III bilden sich stets Derivate des p-Xylols (s. dritte Formel auf dieser Seite).

Die wichtigsten Reaktionen des Cyclooctatetraens, dessen Konstitution als 1,3,5,7-Cyclooctatetraen lange angezweifelt, von uns aber mit aller Sicherheit nachge-

Lithium, Umsetzungen mit $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ und mit Persäuren erhalten.

Die Tab. VI zeigt das Verhalten des Cyclooctatetraens gegenüber Halogenen, halogenierenden Agentien, Alkoholen, Säuren und Wasser bei Anwesenheit von



wiesen wurde (Dipolmoment, Raman-Spektrum, Ultrarotspektrum, magnetisches Verhalten usw.), sind in den Tabellen V und VI, S. 106, 107, wiedergegeben, aus denen auch die Konstitutionsbeweise für die primär

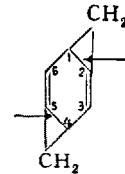
Quecksilbersalzen und gegenüber dienophilen Komponenten (Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbon-säureestern und Chinonen). In allen diesen Fällen reagiert das Cyclooctatetraen als Bicyclo-[0,2,4]-octa-



Cyclooctatetraen
(Typ I)



Bicyclo-[0,2,4]-octa-
triene-(2,4,7)
(Typ II)



1,2,4,5-Dimethylene-
cyclohexadien-2,5
(Typ III)

¹ DRP. a. I. 69547 (REPPE, TÖPEL) v. 6.5.41. – WILLSTÄTTER und WASER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1181 (1910) (Cyclooctan aus Cycloocten). – DRP. a. I. 73871 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 16.12.42. DRP. a. I. 75480 (REPPE, SCHLICHTING, KLAGER) v. 10.7.43. DRP. a. I. 73915 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 19.12.42. – RUZICKA und BOEKENOOGEN, Helv. chim. acta 14, 1327 (1931). – DRP. a. I. 70709 (REPPE, TÖPEL, KLAGER) v. 21.10.41. DRP. a. I. 72515 (REPPE, SCHLENK) v. 22.6.42.

² DRP. a. I. 73918 (REPPE, SCHLICHTING) v. 22.12.42. DRP. a. I. 74070 (REPPE, SCHLICHTING) v. 13.1.43. DRP. a. I. 71228 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 27.12.41. DRP. a. I. 74029 (REPPE, SCHLICHTING) v. 6.1.43. – REPPE und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948). – DIELS und ALDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2345 (1929). – ALDER und RICKERT, Liebigs Ann. Chem. 524, 185 (1936). – DRP. a. I. 77901 (REPPE, SCHLICHTING, KLAGER) v. 27.7.44. – WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 345, 149 (1906). – Vgl. ferner ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2691 (1902). – DRP. a. I. 71228 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 27.12.41. DRP. a. I. 74097 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 18.1.43. – Vgl. WILLSTÄTTER, l.c. – O. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 2078 (1934).

³ DRP. a. I. 74406 (REPPE, SCHELLER) v. 23.2.43. – RUZICKA und SEIDEL, Helv. chim. acta 19, 492 (1936).

⁴ Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Isolierung und Identifizierung des Oxims und Semicarbazons, ferner durch Stibenzsynthese und Oxydation zur Phenylsägsäure. Vgl. DRP. a. I. 70709 (REPPE, TOEPPEL, KLAGER) v. 21.10.41.

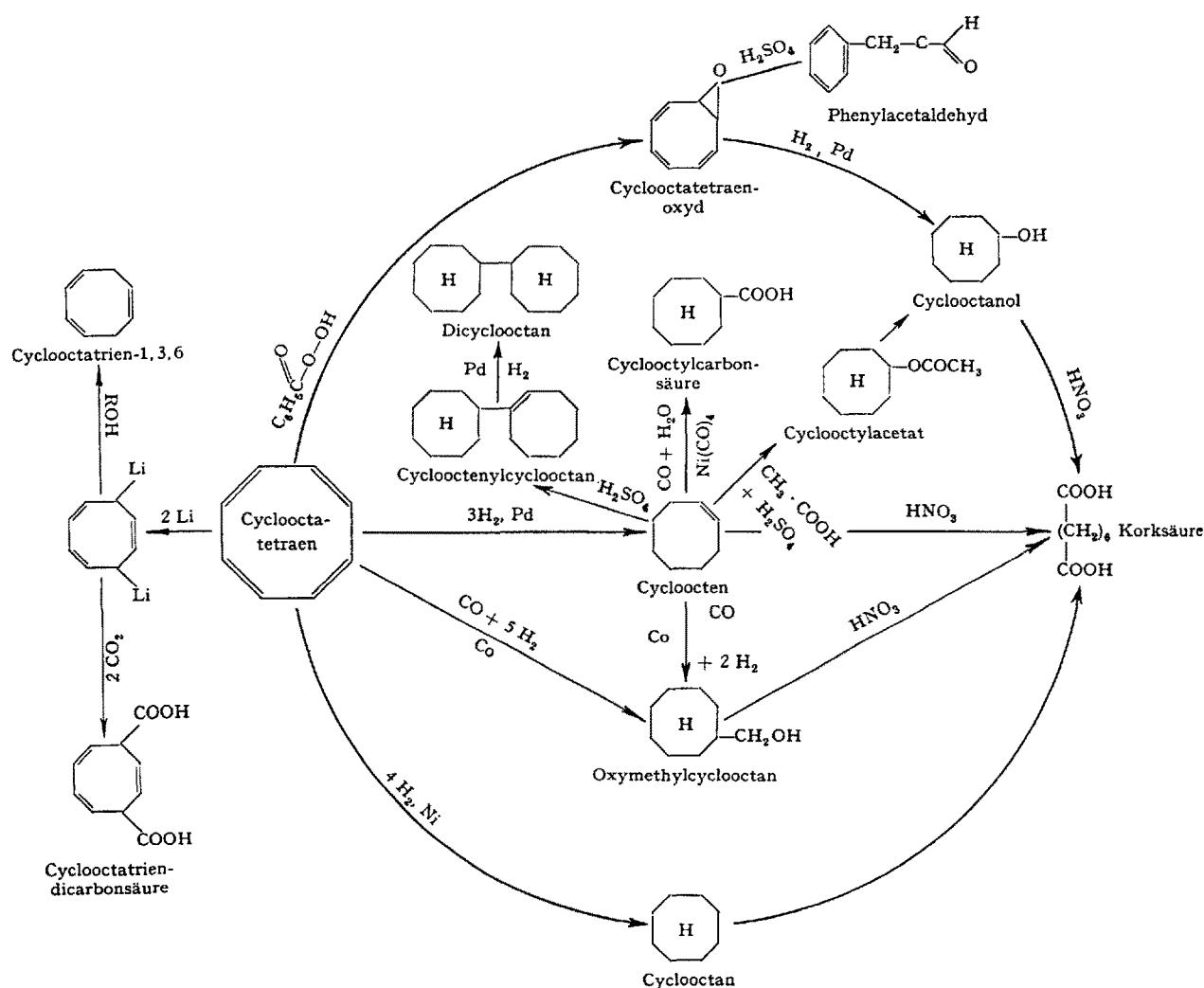
trien-(2,4,7) zum Teil unter Aufspaltung des zunächst entstandenen Vierrings (Reaktionstyp II).

Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln (KMnO_4 , NaOCl , Luft, Sauerstoff und Oxydationskatalysatoren usw.) erfolgt Reaktion nach Typ III, wobei Terephthalaldehyd, Terephthalsäure, oder schließlich Benzaldehyd oder Benzoesäure entstehen (siehe ebenfalls Tab. VI).

Die Konfigurationsbestimmungen der nach Tab. VI erhältlichen Additionsprodukte sind noch nicht abgeschlossen. Bemerkt sei lediglich, daß aus Cyclooctatetraen beim Kochen unter Rückfluß mit oder ohne Luftzutritt mehrere strukturisomere Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ ¹ infolge mehrfacher Diensynthese ent-

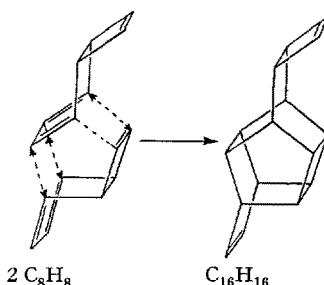
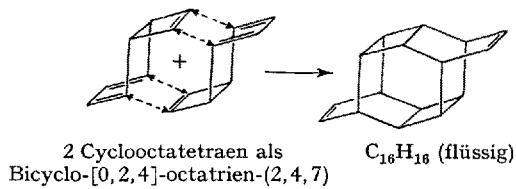
¹ DRP. a. I. 70996 (REPPE, TÖPEL) v. 29.11.41. DRP. a. I. 73901 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 19.12.42. DRP. a. I. 74028 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 4.1.43. DRP. a. I. 74006 (REPPE, KLAGER, SCHLICHTING) v. 28.12.42. – ALDER und STEIN, Liebigs Ann. Chem. 485, 223 (1931); 496, 197, 204 (1932).

Tabelle V



stehen, von deren Konfiguration man sich folgendes Bild machen kann:

Unter Einsatz neuartiger Katalysatoren ist es ferner gelungen, unter sehr milden Bedingungen 3 Moleküle



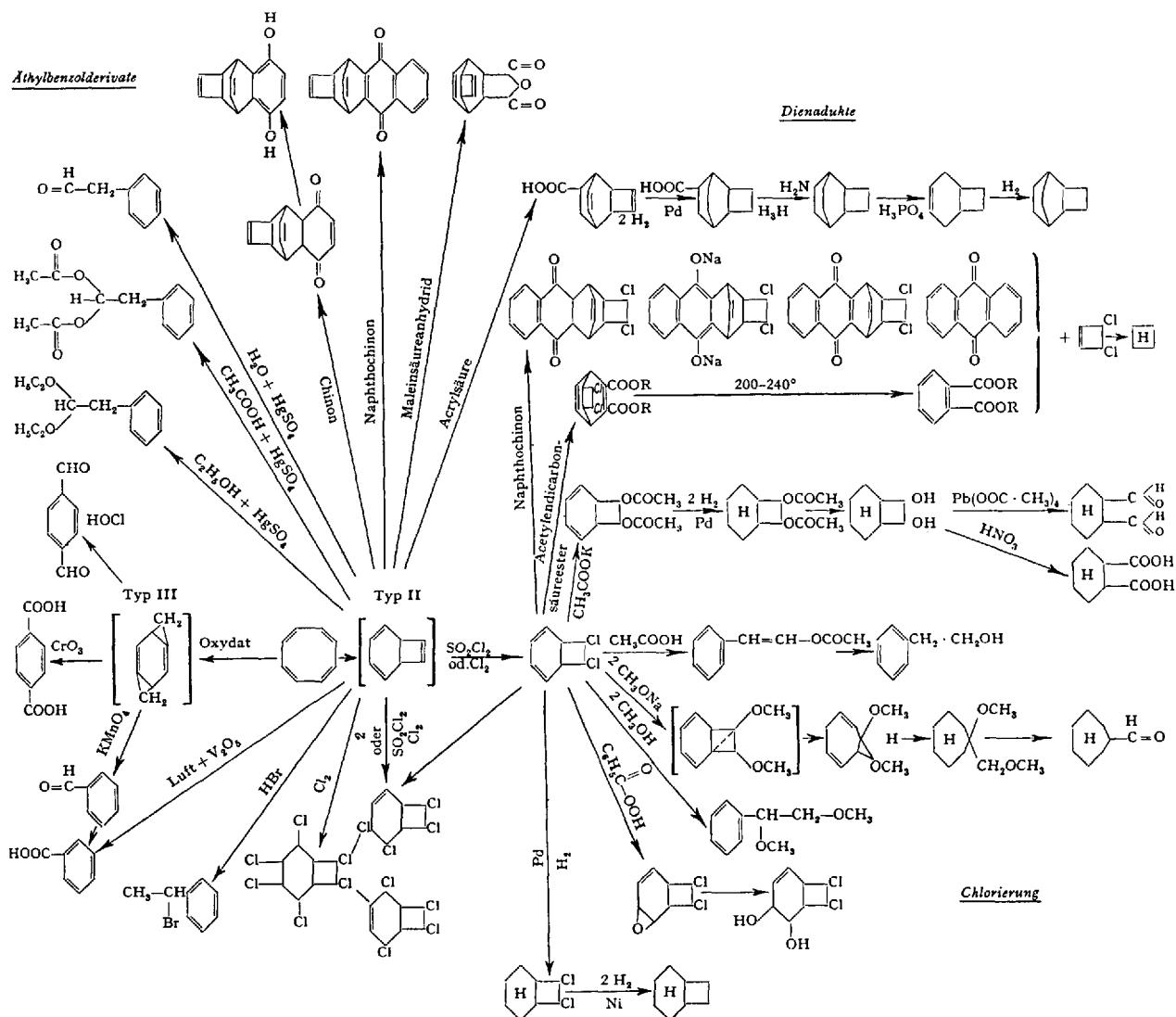
Als Nebenprodukte treten bei der Cyclooctatetraensynthese aus Acetylen höhere ungesättigte, gelb gefärbte Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ und $C_{12}H_{12}$, deren Konstitution noch nicht feststeht, neben dem tiefblau gefärbten Azulen auf¹.

Acetylen zu Benzol zu polymerisieren¹. Hierbei werden Triphenylphosphin/Nickelcarbonyl-Verbindungen verwandt, die durch einfache Mischung der Komponenten

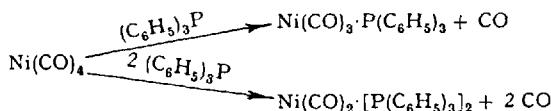
¹ PFAU und PLATTNER, Helv. chim. acta 19, 865 (1936).

¹ DRP. eingereicht (REPPE, SCHWECKENDIEK, MAGIN, KLAGER) 6.12.45.

Tabelle VI
Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ II und III



in An- oder Abwesenheit von wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Methanol) leicht herstellbar sind¹:



Bei Anwendung von Druck (etwa 15 atü) und unter Verwendung von Lösungsmitteln (am besten Benzol selbst) wird Acetylen bereits bei etwa 60°C in Benzol mit einer Ausbeute von 88% d. Th. übergeführt, während gleichzeitig etwa 12% als Styrol, davon etwa die Hälfte als polymeres Produkt, anfallen. Der eigentlichen Reaktion geht auch hier eine «Katalysatorentwicklung» bei etwa 100°C voraus, die zu nicht näher untersuchten Nickelacetyliden führt. Diese müssen jedoch eine andere Konstitution besitzen als die bei der «Cyclisierung» von Acetylen zu Cyclooctatetraen beschriebenen Katalysatoren.

Größeres Interesse bietet die «Cyclisierung» der Acetylenderivate, z. B. des Propargylalkohols, die in praktisch quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch von 1,3,4- und 1,3,5-Trimethylolbenzol führt, das zu Trimesinsäure und Trimellithsäure oxydiert werden kann. Die Cyclisierung von Acetylenen und Vinylverbindungen, z. B. Acrylester, führt zu hydroaromatischen Verbindungen.

Durch die Auffindung dieser neuartigen Katalysatoren, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sind, ist die Cyclisierung von Acetylenen zu Derivaten des Benzols, die bisher als Beispiel des Übergangs aus der aliphatischen in die aromatische Reihe der organischen Chemie lediglich akademisches Interesse beanspruchen konnte, in das Blickfeld technischer Verwertungsmöglichkeiten gerückt.

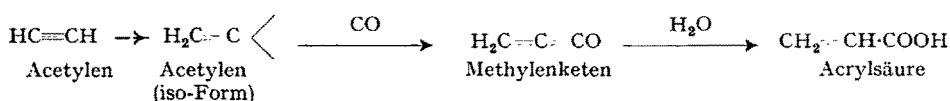
¹ DRP. a. I. 78573 (SCHWECKENDIEK) v. 24.11.44.

Carbonvlierung

Bei Versuchen durch Kombination des billigen, zum Beispiel beim Carbidprozeß in großen Mengen anfallenden Kohlenoxyds mit dem verhältnismäßig teuren Acetylen auf einfachen Wegen zu wertvollen Produkten zu gelangen, wurden auch die Metallcarbonyle und -carbonylwasserstoffe als CO-Überträger eingesetzt. Überraschenderweise entstand hierbei bei Anwesenheit

reagiert, wodurch mit CO die Bildung von Keten – hier von Methylenketen – und weiterhin dessen Überführung mit Wasser, Alkoholen usw. in Methylenessigsäure (Acrylsäure) oder deren funktionelle Derivate verständlich wäre (siehe nächste Formel).

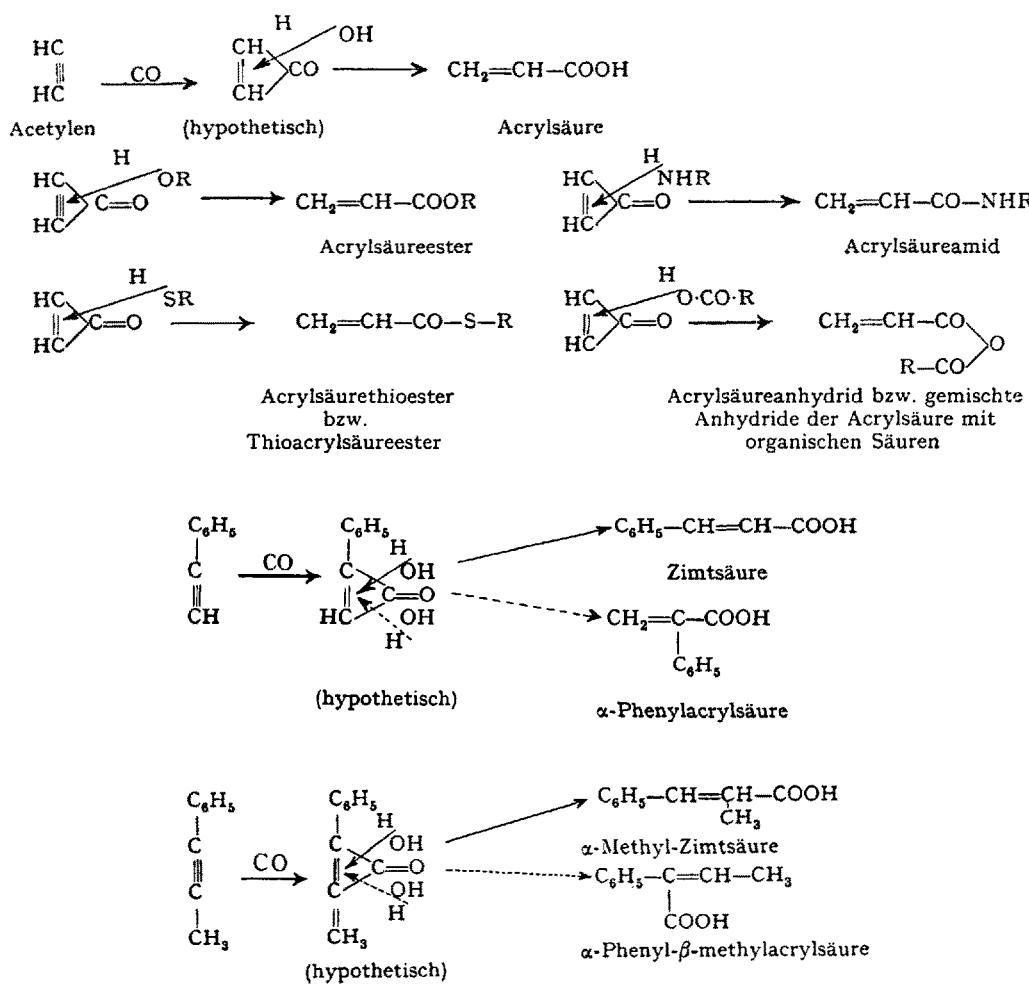
Da sich jedoch aus Phenylacetylen mit CO und H₂O α -Phenylacrylsäure statt der nach der «Ketentheorie» zu erwartenden Zimtsäure bildet, da ferner doppelseitig substituierte Acetylene zwei verschiedene Reaktions-



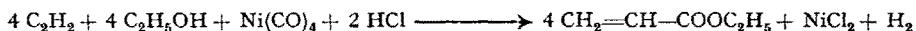
von Wasser Acrylsäure, während mit anderen Stoffen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkoholen, Ammoniak oder Aminen, Mercaptanen, Carbonsäuren usw. die entsprechenden funktionellen Derivate der Acrylsäure, wie Ester, Amide, Thioester, Carbonsäureanhydride usw., erhalten wurden.

Der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion schien zunächst leicht erklärbar durch die Annahme, daß das Acetylen im vorliegenden Fall nach seiner «Isoform»

produkte liefern (zum Beispiel entsteht aus Phenylmethylacetylen α -Methylzimtsäure neben α -Phenyl- β -methylacrylsäure), wurde als Arbeitshypothese die intermediäre Bildung eines Cyclopropenonrings angenommen. Der Cyclopropenonring kann dann nach zwei Richtungen aufgespalten werden, wobei bei dem symmetrischen Acetylen selbst natürlich nur *ein* Reaktionsprodukt, nämlich Acrylsäure oder ihre Derivate, auftreten kann:



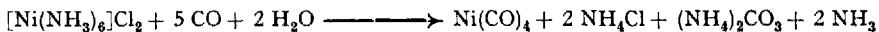
Die Herstellung der Acrylsäuren und ihrer Derivate kann durch Umsatz stöchiometrischer Mengen von Nickelcarbonyl als CO-Lieferant und Acetylen bei Anwesenheit anorganischer oder organischer Säuren entsprechend der Gleichung¹:



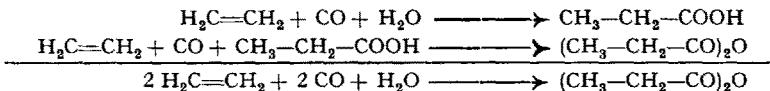
oder in katalytischer Arbeitsweise² nach:



erfolgen. Im erstenen Falle wird Acetylen ohne Anwendung von Druck mit Nickelcarbonyl und einer alkoholischen Lösung von etwa 30%iger HCl bei 45–50° C, zweckmäßig in Reaktionstürmen, kontinuierlich umgesetzt, während im zweiten Fall ebenfalls bei kontinuierlicher Arbeitsweise, ein Druck von etwa 30 atü ($\text{C}_2\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$) und eine Temperatur von etwa 170° C erforderlich sind. Als Katalysator werden NiBr_2 bzw. lösliche Komplexe von NiBr_2 mit Triphenylphosphin eingesetzt. Die Rückgewinnung von Nickelcarbonyl aus den Nickelsalzlösungen des stöchiometrischen Verfahrens gelingt leicht durch Umsetzung der verdünnten wäßrigen Lösungen der entsprechenden Hexamminsalze mit CO bei etwa 100° C und etwa 100 atü in kontinuierlicher Arbeitsweise³ nach:



Bei Ausdehnung der bei den Acetylenen aufgefundenen Arbeitsweise auf olefinische Verbindungen entstehen in analoger Weise Carbonsäuren oder deren Derivate⁴, wobei der Cyclopropanring als hypothetische Zwischenstufe angenommen werden kann. Besonders geeignet erwies sich bei allen diesen Reaktionen das



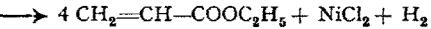
¹ DRP. a.I. 65361 (REPPE) v. 1.8.39. DRP. a.I. 66282 (REPPE, SCHUSTER, KELLER) v. 12.1.40. DRP. a.I. 69580 (REPPE, KELLER) v. 12.5.41. DRP. a.I. 65757 (REPPE) v. 7.10.39. DRP. a.I. 66167 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 18.12.39. DRP. a.I. 66487 (REPPE, HECHT, MERKEL) v. 3.2.40. DRP. a.I. 66373 (REPPE, SCHUSTER, SIMON) v. 26.1.40. DRP. a.I. 65758 (REPPE) v. 7.10.39; FP. 930368 v. 9.7.44. DRP. a.I. 68580 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 30.12.40.

² DRP. a.I. 65758 (REPPE) v. 17.10.39. DRP. a.I. 70901 (REPPE, HECHT, MERKEL) v. 18.11.41. DRP. a.I. 74303 (REPPE, HECHT, REINDL) v. 11.2.43. DRP. a.I. 78574 (REPPE) v. 24.11.44. DRP. a.I. 67664 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 14.8.40.

³ DRP. a.I. 66040 (REPPE) v. 22.11.39. DRP. 753618 (SCHLENK) v. 6.1.40.

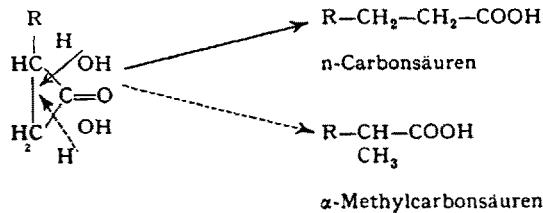
⁴ DRP. 765969 (REPPE, KRÖPER) v. 28.2.40. DRP. a.I. 71886 (REPPE, KRÖPER) v. 26.3.42. DRP. a.I. 66689 (REPPE, KRÖPER) v. 12.3.40. DRP. a.I. 68919 (REPPE, KRÖPER) v. 19.2.41. DRP. a.I. 70498 (REPPE, KRÖPER) v. 20.9.41. DRP. a.I. 71941 (REPPE, KRÖPER, v. KUTEPOW) v. 31.3.42. DRP. a.I. 77752 (KRÖPER, v. KUTEPOW/PISTOR) v. 6.7.44. DRP. a.I. 72741 (REPPE, KRÖPER) v. 15.7.42. DRP. a.I. 69044 (KRÖPER, SCHLENK) v. 5.3.41. DRP. a.I. 72924 (REPPE, KRÖPER) v. 8.8.42.

Nickelcarbonyl als Katalysator, zum Beispiel entsteht aus Äthylen, CO und H_2O bei 270° C und 200 atü in glatter Reaktion Propionsäure, die bei weiterer Einwirkung von Äthylen und CO in hervorragender Ausbeute Propionsäureanhydrid¹ ergibt, so daß in *einem* Arbeits-

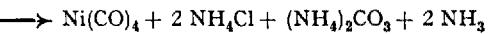


gang aus Äthylen, CO und H_2O Propionsäureanhydrid herstellbar ist (s. letzte Formel auf dieser Seite).

Besonderes Interesse hat diese Reaktion für die Herstellung von höheren Fettsäuren, für Seifen und synthetische Fette aus CO, H_2O und höheren Olefinen, die durch Paraffinkrackung oder als sogenannte Primärolefine unmittelbar aus Wassergas gewonnen werden können. Es entstehen hierbei vorwiegend α -methylsubstituierte neben geradkettigen Fettsäuren, nach:



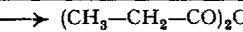
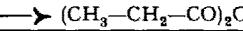
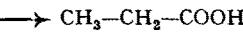
Die Reaktion läßt sich auch vorteilhaft auf Olefincarbonsäuren, Olefinalkohole, Diolefine und cyclische Olefine² übertragen. So entsteht



aus Ölsäure α -Octylnonandicarbonsäure-1,9 neben α -Nonylsebacinsäure,

aus Undecylensäure Decandicarbonsäure-1,10 neben α -Methylnonandicarbonsäure-1,9,

aus Allylcarbinol α -Methylbutyrolakton neben δ -Valerolakton,



aus Butadien ein von Alkylcyclohexanen sich ableitendes Dicarbonsäuregemisch usw.

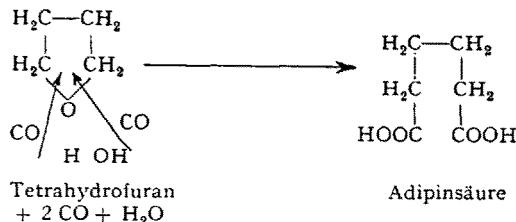
Auch bei der Umsetzung von Alkoholen und Glykolen mit CO sowie Äthern mit CO und H_2O zu Carbonsäuren³ erwiesen sich die Metallcarbonyle in Kombination mit Metallhalogeniden als sehr brauchbare Katalysatoren. Auch hier sind nur verhältnismäßig niedere Drücke von 200–300 atü CO und Temperaturen von 250–270° C erforderlich. Von besonderem Interesse ist

¹ DRP. a.I. 74732 (REPPE, KRÖPER) v. 31.3.43. DRP. a.I. 74733 (REPPE, KRÖPER) v. 31.3.43. DRP. a.I. 74963 (REPPE, KRÖPER) v. 7.5.43.

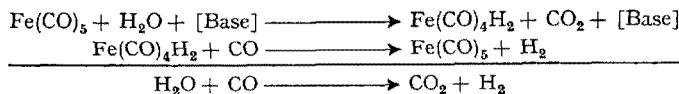
² DRP. a.I. 75204 (REPPE, KRÖPER) v. 3.6.43.

³ DRP. 763693 (REPPE, KRÖPER, PISTOR) v. 16.3.41. DRP. a.I. 70690 (REPPE, v. KUTEPOW, KRÖPER) v. 18.10.41. DRP. a.I. 72409 (REPPE, v. KUTEPOW, KRÖPER) v. 3.6.42. DRP. a.I. 72520 (REPPE, KRÖPER, v. KUTEPOW) v. 19.6.42.

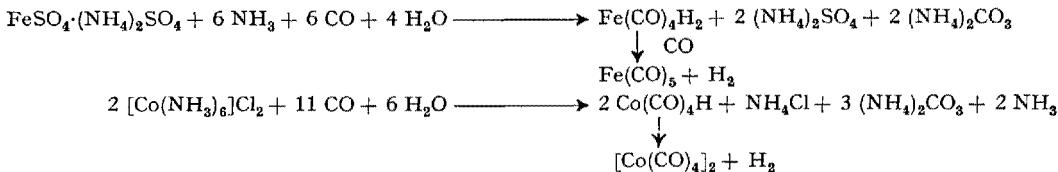
die Umsetzung des Tetrahydrofuran mit CO und H₂O zur Adipinsäure¹, die über eine Reihe verwickelter Zwischenstufen verläuft:



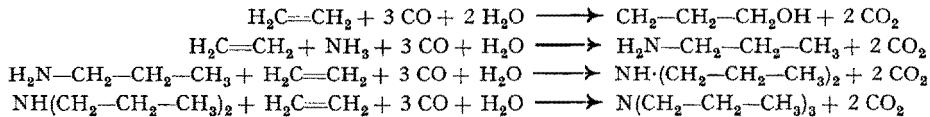
Die Einführung der von HIEBER² entdeckten Metallcarbonylwasserstoffe in die Methoden der organischen Chemie führte zu neuen Synthesen primärer Alkohole aus Olefinen, CO und H₂O³, ferner von Alkylaminen aus Olefinen, CO, Ammoniak bzw. Aminen und H₂O⁴ und schließlich zu einer Synthese des Hydrochinons und seiner Substitutionsprodukte aus Acetylenen, CO und H₂O⁵. Wichtig war hierbei die Erkenntnis, daß Eisencarbonylwasserstoff, der sich beispielsweise aus Eisenpentacarbonyl in alkalischem Medium bildet, mit CO unter Druck wieder in Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff zurückverwandelt werden kann:



Entscheidend für die Durchführung der Arbeiten war die Auffindung neuer Methoden für die Herstellung der Carbonyle und Carbonylwasserstoffe aus den wäßrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze analog der bereits oben beschriebenen Gewinnung des Nickelcarbonyls aus NiCl₂-Lösungen⁶:

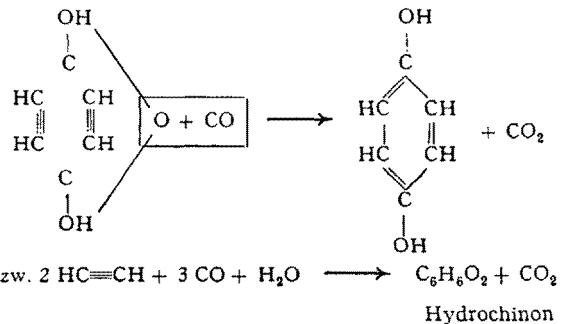


Die unter dem katalytischen Einfluß von Eisencarbonylwasserstoff stattfindenden Reaktionen verlaufen im einfachsten Fall des Äthylen nach folgenden Formeln:



Das eingehende Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf diese Weise leicht und in größeren Mengen gewinnbaren Metallcarbonylwasser-

stoffe zeigte u.a. bei der potentiometrischen Titration, daß es sich bei Cobaltcarbonylwasserstoffen um eine sehr starke Säure ähnlich der Salzsäure handelt,

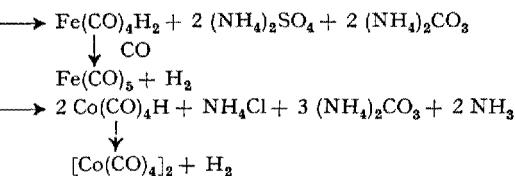


während Eisencarbonylwasserstoff eine schwache einbasische Säure von der Stärke etwa der Essigsäure ist.

Die Synthesen des Hydrochinons aus Acetylenen, stöchiometrischen Mengen von Eisencarbonyl als CO-Lieferant und H₂O verläuft bei 80°C und etwa 20 atü nach dem bisherigen Stand der Arbeiten über eine Reihe von wohldefinierten Eisenkomplexverbindungen, deren Konstitution noch nicht ermittelt wurde. Ihre Verwirklichung,

unter Einsatz von Metallcarbynen bzw. Metallcarbonylwasserstoffen als Katalysatoren nach der katalytischen Arbeitsweise entsprechend der oben rechts stehenden Gleichung steht noch aus.

Die in der vorliegenden Abhandlung in kurzen Umrissen geschilderten Arbeiten lassen unsere Arbeitsrich-



tung in ihrer Zielsetzung deutlich erkennen: sie beweckt einmal durch Einbau des Acetylen in organische Verbindungen neue ungesättigte, energiereiche,

polymerisationsfreudige und für weitere Synthesen geeignete Stoffe zu schaffen, die neue Wege zu allen Anwendungsbereichen der Technik eröffnen. Andererseits besteht das Ziel dieser Arbeiten im Aufbau technisch wertvoller Produkte aus kleinsten Bausteinen, wie Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak, Aminen, Wasser usw. Es dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß durch weiteren Ausbau dieser Arbeitsrichtung noch eine wesentliche Bereicherung, vor allem der aliphatisch-organischen Chemie, zu erwarten ist.

¹ DRP. a. I. 68810 (REPPE, PISTOR) v. 5.2.41. DRP. a. I. 72605 (PISTOR) v. 26.6.42.

² Vgl. HIEBER, SCHULTEN und MARIN, Z. anorgan. allg. Chemie 240, 264 (1939).

³ DRP. a. I. 74633 (REPPE) v. 22.3.43.

⁴ DRP. a. I. 74946 (REPPE) v. 4.5.43.

⁵ DRP. a. I. 77490 (REPPE, MAGIN) v. 25.5.44.

⁶ DRP. 753618 (REPPE, SCHLENK) v. 6.1.40.