

flußkühler gelöst und dann bei 100° unter Turbinieren mit 15 M.M. Hydrazinhydrat und 10 M.M. Eisessig versetzt. Man setzt das Erhitzen 4 bis 5 Stdn. fort, kann aber mit dem Turbinieren schon nach 1/2 Stde. aufhören, sobald eine homogene Lösung entstanden ist (die Hydrazintröpfchen sind in der Pyridinlösung meist schwer zu erkennen!). Hat sich Azin abgeschieden, so gießt man die Pyridinlösung davon ab und kühlt sie. Krystallisiert dabei das Chinoxalin-Derivat nicht aus, destilliert man das Pyridin im Vak. — zuletzt bei 100° Badtemp. — ab. Hatte sich nur wenig oder gar kein Azin aus der Pyridinlösung abgeschieden, so ist es zweckmäßig, dieses jetzt durch Behandlung mit Alkoholen oder andern geeigneten Lösungsmitteln, in denen es unlöslich ist, abzutrennen¹¹⁾. Das Filtrat davon dampft man wiederum im Vak. ein, löst den Rückstand in 100 ccm Wasser und kocht nach Zusatz von 30 M.M. Phenylhydrazinhydrochlorid und 40 M.M. Essigsäure über Nacht. Das Flavazol-Derivat wird durch Umkrystallisieren aus Alkoholen oder Pyridin bzw. Pyridin-Alkohol-Gemischen gereinigt und — falls es unter Zers. schmilzt — durch Kochen mit Acetanhydrid in das Acetyl-Derivat verwandelt. Aus Arabinose und Rhamnose lassen sich so Ausbeuten von 80—90% d. Theorie auf das Diamin erzielen.

93. Robert Schwarz und Gisela Bessel: Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, V. Mitteil.*): Über die Darstellung von Propinal aus Acetylen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg, Pr.]

(Eingegangen am 2. Mai 1944.)

Der stark ungesättigte Charakter des Acetylens bildet die Grundlage für eine Reihe von Additionsreaktionen, von denen einige, z. B. die Anlagerung von Wasser zu Acetaldehyd, die Dimerisation zu Vinylacetylen und die Trimerisation zu Benzol besonderes Interesse gefunden haben. Mit Kohlendioxyd reagiert Acetylen nicht. Auch die Anwesenheit von Katalysatoren vermag die Reaktionsträgheit des Kohlendioxyds nicht zu überwinden. Eine direkte Synthese der Propiolsäure nach $C_2H_2 + CO_2 = HC:C.CO_2H$ ist daher, wie R. Schwarz und D. Pflugmacher¹⁾ gezeigt haben, nicht durchführbar. Eher möglich erscheint jedoch eine entsprechende Addition des reaktionsfreudigeren Kohlenmonoxyds, die nach $C_2H_2 + CO = HC:C.CHO$ zu Propinal führen würde. Ein weiterer Weg zu diesem Aldehyd wäre durch eine Reaktion zwischen Acetylen und Formaldehyd nach $C_2H_2 + HCHO = HC:C.CHO + H_2$ gegeben. Über Versuche, die in diesem Sinne angestellt wurden und zu einem Erfolg führten, soll im folgenden berichtet werden.

¹¹⁾ Die möglichst vollständige Abtrennung des Azins ist deswegen anzustreben, weil es bei dem nachfolgenden Kochen mit Phenylhydrazinhydrochlorid zum großen Teil in gleichfalls schwer lösliches Phenylsazon des Zuckers übergeht und dadurch häufig die Reinigung des Flavazolabkömmlings erschwert.

*) IV. Mitteil.: B. 76, 957 [1943].

1) Das System Acetylen-Kohlenoxyd.

Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Kohlenoxyd durch ein Abschreckrohr¹⁾, dessen Heizstab eine Temperatur von 600° hat, so erhält man ein Kondensat, dessen Menge im Vergleich zu entsprechenden Versuchen mit Kohlendioxyd stark vermindert ist. Während man mit Kohlendioxyd Teerausbeuten von 40% und darüber bekommt, erhält man bei Anwesenheit von Kohlenoxyd nur etwa 8%. Das Kohlenoxyd wirkt also der normalen Acetylenkondensation zu Aromaten entgegen. Die Zusammensetzung des Teers weicht im großen und ganzen nicht von der üblichen ab. Der Teer besteht im wesentlichen aus Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Naphthalin und Fluoren. Daß kleine Mengen aliphatischer Verbindungen mit Dreifachbindung ebenfalls in dem Kondensat anwesend sind, zeigt sich bei der Bromierung. Hierbei traten nämlich, abgesehen von dem leicht zu fassenden Styroldibromid, noch weitere Bromadditionsprodukte auf, die sich bei der Vak.-Destillation zersetzten, Bromwasserstoff abspalteten und nicht genauer zu charakterisieren waren. Die sehr unbefriedigende Ausbeute erhöhte die Schwierigkeit der Identifizierung der gesuchten Acetylderivate. Es wurde daher versucht, die Reaktion durch die Anwesenheit von Katalysatoren zu verbessern. Das Verfahren war das gleiche wie bereits früher beschrieben. Der Katalysator wurde auf Bimssteinstückchen aufgetragen, die in dem Hohlraum des Abschreckrohrs zwischen Silitstab und Wand gefüllt wurden. Von den in Anwendung gebrachten Katalysatoren erwies sich lediglich Vanadinpentoxyd vorteilhaft. Unter seinem Einfluß trat eine starke Steigerung der Kondensatausbeute bis zu 22% des eingesetzten Acetylens ein. Als besonders günstig fiel auf, daß der Anteil der leichtflüchtigen Komponenten sich stark erhöht hatte. Nur 6.7% des Gesamtkondensats zeigten einen über 140° liegenden Siedepunkt. Recht günstig wirkte sich auch ein Zusatz von Wasserdampf zu den Ausgangsgasen aus. Es wurde so verfahren, daß vor das Abschreckrohr ein Kölbchen mit auf 80° erwärmtem Wasser geschaltet wurde, durch das das Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch hindurchstrich. Die Anwesenheit des Wassers im Reaktionsgemisch hatte zunächst zur Folge, daß als Reaktionsprodukte nunmehr auch Acetaldehyd und Aceton in reichlicher Menge auftraten. Das gesamte Kondensat besaß überwiegend aliphatischen Charakter, es enthielt nur noch geringe Mengen von Benzol.

Im einzelnen ist zu der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte folgendes zu sagen: Der in den niedrigsten Fraktionen unterhalb 22° vorliegende Acetaldehyd wurde mit Piperidin-Nitoprussidnatrium nachgewiesen und als *p*-Nitro-phenylhydrazon charakterisiert. Das Aceton, in der Fraktion 51—59°, wurde durch Mol.-Gew.-Bestimmung in der Dampfdichteapparatur, in der wir ein Molekulargewicht von 58 erhielten, den bei -94° liegenden Schmelzpunkt und durch die Umsetzung zum *p*-Nitro-phenylhydrazon gekennzeichnet. Mit Hilfe des Illosvay-Reagens (dargest. aus 0.75 g $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ + 1.5 g NH_4Cl + 3 ccm 20-proz. Ammoniaklösung + 2.5 g Hydroxylaminhydrochlorid, gelöst in 50 ccm Wasser) konnte eine ganze Reihe von Acetylidkomponenten nach-

¹⁾ R. Schwarz, Journ. prakt. Chem. [2] 161, 137 [1942].

gewiesen werden, und zwar lieferten die Fraktionen unterhalb 21° nacheinander einen dunkelvioletten (dem Acetylen zugehörigen), einen ziegelroten, einen orangeroten, einen gelben, einen orangefarbenen Niederschlag. Ebenfalls orangefarben waren die Niederschläge der Fraktionen zwischen 32° und 59°. Bei dem gelben Niederschlag der Fraktion 4 handelt es sich wahrscheinlich um Vinylacetylen. Der mikrokristalline Niederschlag löste sich in einem starken Überschuß des Reagenses auf und flockte beim Stehen im Laufe der Zeit wieder aus. Beim Erhitzen zersetzte er sich und verschwand. Die Mol.-Gew.-Bestimmung der entsprechenden Fraktionen ergab Werte um 50, paßte also auch auf Vinylacetylen mit dem Mol.-Gew. 52.

Die zwischen 56° und 59° übergehende Fraktion ergab mit Silbernitrat einen weißen, mit Ilosvay-Reagens einen gelbroten Niederschlag. Eine Charakterisierung durch Elementaranalyse glückte nicht, jedoch spricht die Tatsache, daß in dieser Fraktion eine Acetylidkomponente mit gelbrotem Kupferniederschlag vorhanden ist, für Propinal, dessen Siedepunkt bei 59—61° liegt.

In der Fraktion 100—114° wurde eine weiße Silberacetylidverbindung erhalten, die durch vorsichtige Verbrennung (im Luftstrom) und Bestimmung des zurückgebliebenen Silbers als das Silberderivat des Dimethylacetals des Propargylaldehyds charakterisiert werden konnte.

In der Fraktion 140—144° wurde wiederum ein Silberacetylidniederschlag erhalten, dessen explosionslose Verbrennung trotz größter Vorsicht nicht glückte. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß es sich hier um das Diäthylacetal des Propargylaldehyds handelte, dessen Siedepunkt bei 139—141° liegt.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß die bei 79—85° übergehende Fraktion Nr. 12 im wesentlichen als Divinylacetylen angesprochen wurde. In diese Fraktion gehört auch das Benzol, dessen Mol.-Gew. mit dem des Divinylacetylen identisch ist. Unsere Mol.-Gew.-Bestimmung mit dem Werte 78.3 paßt hierauf. Der Schmelzpunkt der Substanz lag aber sehr tief, so daß es sich nicht um Benzol, sondern höchstwahrscheinlich eben um Divinylacetylen (Sdp. = 85°) gehandelt haben wird.

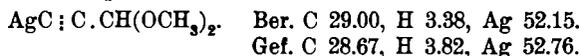
Wenn nun auch die soeben geschilderten Versuche insofern schon zu einem positiven Ergebnis geführt hatten, als in der Tat die Entstehung des Propinals aus Acetylen und Kohlenoxyd nachgewiesen werden konnte, so befriedigte das Verfahren doch wegen seiner sehr geringen Ausbeute keineswegs. Es wurde daher anschließend versucht, die beiden Gase in flüssigem Medium bei Anwesenheit von Katalysatoren umzusetzen. Es ließ sich aber weder in alkalischem noch in saurem Medium bei Anwesenheit von Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-Verbindungen eine Umsetzung in dem gedachten Sinne feststellen. Da eine Umsetzung des Acetylen mit Formaldehyd aussichtsvoll erschien, wurde nunmehr dieser Reaktion nachgegangen.

2) Das System Acetylen-Formaldehyd.

Bei der Untersuchung des Systems Acetylen-Formaldehyd zeigte sich in Vorversuchen, daß die Benutzung des Abschreckrohres unvorteilhaft war, weil der größte Teil des Formaldehyddampfes sich schon in der

oberen Kappe des Abschreckrohres festsetzte und somit der thermischen Reaktion entzogen wurde. Es wurde daher stattdessen ein von außen durch einen elektrischen Ofen geheiztes Rohr aus Supremaxglas als Reaktionsraum verwendet. Das Acetylen passierte ein Kölbchen mit Paraformaldehyd, das auf 120° erhitzt war, und nahm Formaldehyddampf mit in den Reaktionsraum. Ein kleiner elektrischer auf etwa 250° geheizter Widerstandsofen zwischen dem Kölbchen und dem Hauptrohr verhinderte die vorzeitige Kondensation der Formaldehyddämpfe. Das senkrecht stehende Reaktionsrohr war in seinem unteren Teil außerhalb des Ofens durch Schliff mit einer Falle verbunden, an die sich weitere tiefgekühlte Fallen anschlossen. Die Reaktionstemperatur betrug 600°. Da bei den Versuchen mit unverdünntem Acetylen fortlaufend in periodischen Abständen von etwa einer Minute einsetzende Entflammungen im Reaktionsrohr beobachtet wurden, die eine starke Verkohlung zur Folge hatten, wurde das Acetylen mit Kohlendioxyd im Verhältnis 1:1 gemischt, wodurch diese Erscheinung fortfiel. Die Strömungsgeschwindigkeit für beide Gase betrug je 2 l/Stde. Das Reaktionsprodukt stellte ein tiefdunkelbraunes Öl dar, das in der Hauptsache aus den üblichen Acetyleneerbestandteilen bestand. Die Ausbeute war niedrig. Sie belief sich auf nur 18–20%, bez. auf die Menge des eingesetzten Acetylens. Neben den niederen aromatischen Kohlenwasserstoffen lagen in den höher siedenden Anteilen Naphthalin, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Pyren vor. In den zwischen 99° und 144° übergehenden Fraktionen wurden mit Hilfe des Ilosvay-Reagens Acetylidkomponenten nachgewiesen.

Die Fraktion 110–130°, die in der Vorprobe einen gelbgrünen Kupferniederschlag gegeben hatte, wurde mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene weiße voluminöse Niederschlag wurde nach Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet und einer Elementaranalyse unterworfen. Da es sich um ein Acetylid handelte, wurde die Substanz nicht im Sauerstoff-, sondern im Luftstrom verbrannt. Nur zum Schluß wurde das Schiffchen im Sauerstoffstrom geglüht. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt die Substanz zunächst, beginnt sich dann aufzublähen und sieht wie eine silberglänzende Metallschmelze aus. Hierauf entweichen Gasbläschen. Nach beendeter Verbrennung bleibt als Glührückstand ein feinmaschiges Netz von Silber übrig. Die Analyse ergab Werte, die gut auf die Silberverbindung des Propargylaldehyddimethylacetals passen.



Es handelt sich also bei dem gefundenen Acetylid um das Dimethylacetal des Propargylaldehyds, Sdp. 110°. Damit ist die Synthese des Propinals aus Acetylen auch auf diesem Wege als durchführbar zu bezeichnen. Die Ausbeute ist allerdings äußerst bescheiden. Sie beträgt nur 0.01% des eingesetzten Acetylens, von dem der überwiegende Anteil auch unter den vorliegenden Bedingungen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umgeformt wird.