

**119. Viktor Wolf: Notiz über die Darstellung der Propiolsäure**

[Aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität]

(Eingegangen am 19. März 1953)

Die Darstellung der Propiolsäure aus Propargylalkohol durch Oxydation mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung wird beschrieben.

Während die Gewinnung substituierter Propiolsäuren in vielen Fällen erfolgreich durchgeführt worden ist, blieb die Propiolsäure selbst trotz umfangreicher Arbeiten bisher eine recht schwer zugängliche Substanz.

Die Bromwasserstoff-Abspaltung aus  $\alpha$ -Brom-acrylsäure<sup>1)</sup> brachte keine nennenswerten Ausbeuten. Die einseitige Decarboxylierung der Acetylen-dicarbonsäure wurde mehrfach beschrieben<sup>2)</sup>, doch ist die Acetylen-dicarbonsäure schwer zugänglich. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Metall-Verbindungen des Acetylens wurden z.Tl. zwar hohe Ausbeuten erzielt, doch muß man in flüssigem Ammoniak oder indifferenten Lösungsmitteln arbeiten; die Umsetzung erfordert Druckapparaturen und ist im Falle der Natrium-Verbindungen erst nach Wochen beendet<sup>3)</sup>. J. Heilbron, E. R. H. Jones und F. Sondheimer<sup>4)</sup> haben eine Reihe von Alkinolen mit Chromsäure zu den entsprechenden Acetylen-carbonsäuren mit Ausbeuten bis zu 40% oxydiert. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf das Butindiol-(1.4) erhielten sie aber nur 23% Acetylen-dicarbonsäure, und es ist nicht bekannt, ob sie ihre Versuche auch auf den durch die Arbeiten Reppes<sup>5)</sup> leicht zugänglichen Propargylalkohol ausgedehnt haben. Zur Gewinnung des Propargylaldehyds ist der Propargylalkohol sowohl mit Chromsäure als auch mit Mangandioxyd oxydiert worden<sup>6, 7)</sup>, doch wurde bei den dabei angewandten Bedingungen keine Propiolsäure festgestellt, sondern sogar behauptet<sup>7)</sup>, daß die weitergehende Oxydation zu einem Zerfall unter reichlicher Kohlendioxyd-Bildung führe.

Demgegenüber zeigte sich nun, daß man aus Propargylalkohol durch Chromsäure-Oxydation in schwefelsaurer Lösung unter bestimmten Bedingungen 78% an Propiolsäure erhalten kann. Die besten Ergebnisse wurden durch Eintropfen einer stark schwefelsauren Chromsäure-Lösung in eine Lösung von 96-proz. Propargylalkohol in Aceton erreicht. Die vollständige Oxydation erforderte eine gewisse Zeit, was an der Färbung der Lösung und an den Ausbeuten verfolgt werden konnte. Aus der Destillation des darauffolgenden Ätherextraktes erhielt man eine Propiolsäure von 98–99.5% Reinheit, die durch Titration und quantitative Hydrierung charakterisiert wurde.

Obwohl der Siedebereich des Hauptlaufs mit etwa 3° sehr eng gewählt war, erschien die Bestimmung durch die Titration nicht ausreichend, da alle Säuren mit 3 C-Atomen, auch die Brenztraubensäure, je nach den Literaturangaben in einem Bereich von 6–8° sieden. Als Nebenprodukte wurden Propargylaldehyd und — bei abgewandelten Bedingungen — unveränderter Propargylalkohol festgestellt. Die wegen der möglichen Hydratisierung in Gegenwart von Chromsalzen zu erwartende Brenztraubensäure, die durch die

<sup>1)</sup> W. H. Warren, J. Amer. chem. Soc. **34**, 1082 [1912].

<sup>2)</sup> Z. B. E. Bandrowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 2212 [1879]; K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **525**, 183 [1936].

<sup>3)</sup> Z. B. F. Straus u. W. Voss, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1683 [1926]; Du Pont, U.S.-Pat. 2171868; V. Grignard, L. Lapayre u. T. Faki, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **187**, 517 [1928]. <sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] **1949**, 604.

<sup>5)</sup> Experientia [Basel] **V**, 93 [1949].

<sup>6)</sup> F. Wille u. L. Saffer, Liebigs Ann. Chem. **568**, 34 [1950].

<sup>7)</sup> I. G., Dtsch-Reichs-Pat. a J. 76416 vom 1. 12. 1943.

Bildung ihres *p*-Nitro-phenylhydrazons leicht erkenntlich ist, konnte nicht festgestellt werden. Im Rückstand befand sich keine Trimesinsäure. Die von Straus und Voss<sup>3)</sup> festgestellte Beständigkeit der Propiolsäure-Lösungen konnte also bestätigt werden.

Die durch erneute Destillation völlig rein darzustellende Propiolsäure ist im Kühlschrank unbegrenzt haltbar. Bei Zimmertemperatur zeigten nach drei Monaten sowohl eine im Dunkeln als auch eine bei Tageslicht aufbewahrte Probe nur eine Gelbfärbung und noch einen Gehalt von 98.5–99% Propiolsäure. Trimesinsäure wurde nicht gefaßt, so daß die geringfügige Veränderung der Decarboxylierung zugeschrieben werden muß. Doch erleidet die Propiolsäure unter den Bedingungen der Veresterung in schwefelsaurer Lösung oder aber der Ester beim Erhitzen während der Destillation eine Trimerisierung, denn aus den Rückständen der Esterdestillation wurde Trimesinsäure-trimethylester gewonnen.

Über die leichte Oxydation des Tetrolaldehyds zur Säure durch Luft hatte P. L. Viguière<sup>4)</sup> berichtet, doch konnte ähnlich den Befunden von Wille<sup>5)</sup> bestätigt werden, daß der Propargylalkohol bei der Oxydation mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur unangegriffen bleibt. In saurer oder neutraler wäßriger Lösung wird unter Anwendung von Katalysatoren wie Platin, Palladium, Kupfersalzen, Raney-Nickel, Hämatoporphyrin, Chlorophyll und Chlorophyllin der Propargylalkohol nicht verändert, wobei bei den drei letztgenannten unter UV-Licht gearbeitet wurde. In alkalischer Lösung konnte lediglich mit Raney-Nickel eine Oxydation festgestellt werden, die nach kurzer Zeit unter Bildung von Polymerisat neben positiver Aldehydreaktion zum Stillstand kam. Bei Anwendung eines Katalysators, durch den ungesättigte Fettsäuren von Sauerstoff leicht angegriffen werden, nämlich ein Blei-Mangan-Kobalt-Naphtenat, bleibt der Propargylalkohol bei Zimmertemperatur unverändert.

Hrn. Professor H. H. Schlubach danke ich für die wohlwollende Unterstützung, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

### Beschreibung der Versuche<sup>6)</sup>

#### Darstellung der Propiolsäure

a) Zu 60 g 96-proz. Propargylalkohol in 500 ccm Aceton wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 144 g Chromtrioxyd und 230 g Schwefelsäure, mit Wasser auf 720 ccm aufgefüllt, in 1 Stde. 40 Min. so eingetroppt, daß die Temperatur im Reaktionskolben 20° nicht überschreitet. Unter weiterem Rühren läßt man die Reaktionsmischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen und rührt noch 14 Stdn. bei Zimmertemperatur. Die Acetonschicht ist dann grün und der Geruch nach Propargylaldehyd sehr gering. Die Acetonschicht wird abgetrennt und das Lösungsmittel bei Normaldruck bis zum Siedepunkt 76–78° des Destillats aus dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wird zur Wasserschicht gegeben und diese mit Äther 20 Stdn. extrahiert. Der dunkelgelbe Extrakt wird über Natriumsulfat getrocknet, der Äther bei Normaldruck über eine Widmer-Spirale abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält einen Vorlauf von 16.6 g vom Siedebereich 23–53°/12 Torr, der 67.5% Propiolsäure enthält, und einen Hauptlauf von 47.2 g (62.9% d. Th.) vom Sdp. 53–54.5°, der 99.3-proz. Propiolsäure darstellt; es sind somit insgesamt 78% d. Th. an Propiolsäure entstanden.

Nach erneuter Destillation i. Vak. erhält man eine Fraktion vom Sdp.<sub>9</sub> 52.5–54.0°. Von dieser verbrauchen 3.309 g 47.16 ccm *n* NaOH (Indicator: Methylorange), d. h. die Säure ist 99.7-prozentig. 1.6146 g dieser Fraktion absorbieren in Eisessig-Lösung i. Ggw. von vorhydriertem Platinoxid nach Adams 1026 ccm Wasserstoff (korr.), d. h. 99.3% d. Theorie.

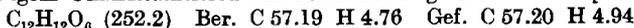
$C_3H_2O_2$  (70.0) Ber. C 51.42 H 2.86 Gef. C 51.21 H 3.10

<sup>3)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1490 [1911].

<sup>4)</sup> Für die Ausführung der Mikroanalysen danke ich Frau E. Brennecke vom hiesigen Institut.

b) Der folgende Oxydationsversuch verlief weniger günstig: Zu 200 g etwa 36-proz. Propargylalkohol (Handelsprodukt) wurden 80 g konz. Schwefelsäure so zugetropft, daß die Innentemperatur 12° nicht überstieg. Nach Eintropfen von 172 g Chromtrioxyd und 275 g Schwefelsäure, mit Wasser auf 750 ccm aufgefüllt, bei 15–20° und 19 Stdn. Nachrühren erhielt man eine grüne Lösung mit einer braunen Ölschicht. Der dann gewonnene Ätherextrakt roch buttersäureähnlich und enthielt Polymerisat. Die Destillation ergab 15.1 g Vorlauf mit dem Siedebereich 20–52°/10 Torr und einem Säuregehalt von 54.7%, 27.2 g Hauptlauf vom Sdp.<sub>10</sub> 52–54.8° und 83.5% Säuregehalt, d.h. 27.6% d.Th. einer 100-proz. Säure; es verblieben etwa 10 g Rückstand.

Trimesinsäure-trimethylester: Nach üblicher Darstellung des Propiolsäuremethylesters i. Ggw. von konz. Schwefelsäure und folgender Extraktion wird der Ester destilliert. Der gelbe Rückstand wird scharf abgenutscht, der Rückstand mit Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und mit etwa 300 ccm Benzin ausgekocht. Das Filtrat wird auf etwa 60 ccm eingengt und ergibt ein fast weißes Produkt vom Schmp. 117–140°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigt es den Schmp. 144.5–147°.



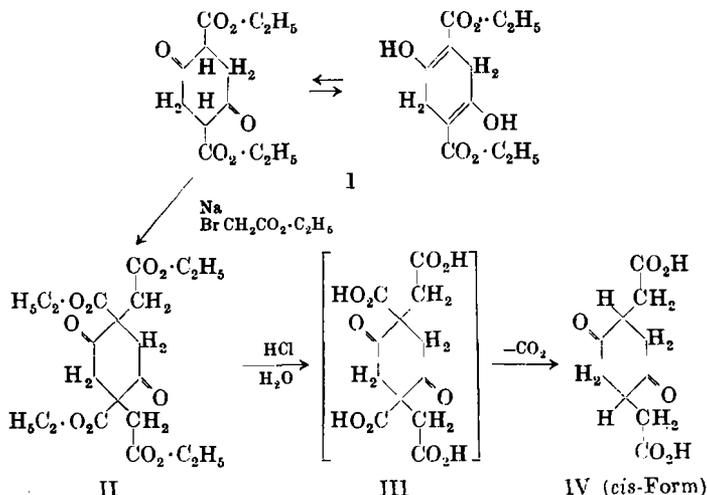
### 120. Hans Batzer und Gerhard Fritz: Notiz über Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4)\*

[Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 21. März 1953)

Es wird ein Verfahren zur Darstellung der Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4), die in zwei isomeren Formen isoliert werden konnte, beschrieben.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Polyester verschiedener Konstitution<sup>1)</sup> wurden mehrere hydroaromatische Dicarbonsäuren synthetisiert, u. a. die Cyclohexan-dion-(2.5)-diessigsäure-(1.4). Diese Verbindung ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Die Synthese führte vom Succinylbernsteinsäure-diäthylester (I) ausgehend über folgende Reaktionsstufen:



\* Auszug aus der Diplomarbeit G. Fritz, Freiburg i. Br. 1951.

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. Zusammenfassung in H. Batzer, Makromolekulare Chem. 10, 13 [1953].