

OXIDATIVE KUPPLUNG HETEROCYCLISCHER ACETYLENE¹⁾

Uwe Fritzsche¹⁾ und Siegfried Hunig

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 2 October 1972; received in UK for publication 23 October 1972)

Die oxidative Dimerisierung monosubstituierter Acetylene zu symmetrischen Diacetylenen nach dem Schema



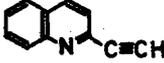
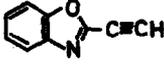
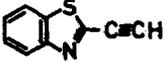
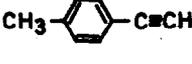
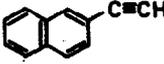
zählt zu den bewährten Standardmethoden der Acetylenchemie. Man oxidiert das Acetylen a) nach GLASER²⁾³⁾ in wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kupfer-I-chlorid und Ammonium-chlorid mit Sauerstoff oder b) nach EGLINTON und GALBRAITH³⁾⁴⁾ mit Kupfer-II-azetat in Methanol-Pyridin.

Beide Methoden wurden unter Variation der Bedingungen auf die äußerst empfindlichen heterocyclischen Acetylene 1-4⁵⁾ angewandt. Aber nur aus 2-Aethinylpyridin 1 konnte mit Methode a) nach 20 Stdn. 50 % Diacetylen 7 isoliert werden. Die Ausbeute sank nach 48 Stdn. auf 22 % ab; ein Zeichen, daß auch die Diacetylene weiter reagieren. In allen anderen Fällen versagten die Methoden a) und b) vollkommen: anstelle der Diacetylene 7-10 entstanden nur grünschwarze polymere Produkte.

Erst die wesentliche Steigerung der Oxidationsgeschwindigkeit durch Zusatz des zweizahnigen Komplexliganden Tetramethyl-athylen-diamin nach HAY⁶⁾ bringt den gewünschten Erfolg, so daß sich nunmehr die schwer zugänglichen Acetylene 1-4⁵⁾⁷⁾ glatt in die bisher unbekanntenen Diacetylene 7-10⁷⁾ überführen lassen. Dabei spielt das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Ersatz des Acetons⁶⁾ durch

Dimethoxyaethan steigert z.B. bei dem sehr zersetzlichen 3 die Ausbeute an 9 von 15 % auf 50 %. In den anderen Beispielen liegen die Ausbeuten noch wesentlich höher, wie Tab. 1 zeigt:

Tab. 1

R-C≡CH		Ansatz (mMol)			Produkt		Schmp. °C ⁷⁾
		A	B	C	R-C≡C-C ₂ R	%	
	<u>1</u>	50	10	13	<u>7</u>	79 %	122-123° (Cyclohexan)
	<u>2</u>	20	6	10	<u>8</u>	64 %	> 200° Zers. (DMF)
	<u>3</u>	20	5	9	<u>9</u>	50 %	> 150° Zers. (CH ₃ CN)
	<u>4</u>	16	5	9	<u>10</u>	90 %	> 200° Zers. (CH ₃ CN)
	<u>5</u>	50	10	17	<u>11</u>	98 %	183° ⁸⁾⁹⁾
	<u>6</u>	50	15	19	<u>12</u>	97 %	202-203° ⁹⁾

Allgemeine Versuchsvorschrift:

A mMol der Acetylene 1-6 in 10-20 ml Dimethoxyaethan werden bei 30-35°C während 10 Min. zu einer Lösung von B mMol CuCl und C mMol Tetramethyl-aethylendiamin in 40-50 ml Dimethoxyaethan getropft. In diese Lösung wird unter starkem Rühren oder Anwendung eines Vibromischers Sauerstoff während 20-60 Min. eingeleitet.

Ausbeuteerhöhend erwies sich dabei die folgende zeitsparende und schonende Aufarbeitung. Die nach der obigen Versuchsvorschrift erhaltene Reaktionsmischung wird i.V. einrotiert und der Rückstand auf eine Säule (4 cm Ø) mit 50 g neutralem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe IV, gegeben. Man eluiert die farblosen Verbindungen mit Benzol, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand um.

Diese Variante der Methode nach HAY⁷⁾ empfiehlt sich auch für aromatische Acetylene, wie die Reaktionen $5 \rightarrow 11$ und $6 \rightarrow 12$ zeigen. Hier fallen die Diacetylene schon nach Eindampfen der Benzollösung rein an bzw. können sofort nach Ausfällen aus der Reaktionsmischung abfiltriert und durch Umkristallisation gereinigt werden. Dagegen lieferte die GLASER-Oxidation von 6 in Methanol mit Kupfer-I-chlorid und Pyridin in 30 Stdn. nur 25 % 12 nach Umkristallisation und Sublimation.⁹⁾

Entsprechend den Angaben von HAY⁶⁾ entstehen aus aliphatischen Acetylenen unter den Bedingungen der Tab. 1 nur minimale Ausbeuten an Kupplungsprodukt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen (Rhein), für die Förderung dieser Untersuchung.

L I T E R A T U R

- 1) Aus der einzureichenden Dissertation von Uwe Fritzsche an der Universität Würzburg.
- 2) G. Glaser, Chem. Ber. **2**, 422 (1869); Liebigs Ann. Chem. **154**, 159 (1870).
- 3) a) G. Eglinton und W. McCrae, Advances in Organic Chemistry **4**, 225 (Interscience Publishers, New York 1963).
b) H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York 1969, S. 597.
- 4) G. Eglinton und A. R. Galbraith, J. Chem. Soc. **1959**, 389.
- 5) 1 D. Leaver, W. K. Gibson, I. D. R. Vass, J. Chem. Soc. **1963**, 6053
2 Hautreizende, farblose Kristalle, Schmp. 49-50°C, die sich durch Zersetzung rasch braun färben.⁷⁾
3 O. Neunhoeffer und V. Georgi, Chem. Ber. **92**, 791 (1959).
4 Farblose Nadeln, leicht sublimierbar; Schmp. 43-44°C⁷⁾.
- 6) A. S. Hay, J. Org. Chem. **25**, 1275 (1960); ibid. **27**, 3320 (1962).
- 7) Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und Spektren charakterisiert.
- 8) J. S. Salkind, B. M. Fundyler, J. Gen. Chem. (USSR) **9**, 1725 (1939); Chem. Abstr. **34**, 3719 (1940); C. **1940**, 1828.
- 9) R. Potthast, Dissertation, Würzburg 1969.