

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 12 · Seite 391–426 · 21. Juni 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie III

4. Zur Herstellung der Acetylen-Bindung

Von Dr. W. FRANKE, Dr. W. ZIEGENBEIN und Dr. H. MEISTER

Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl

Ausgehend von der weitaus bevorzugten Dehydrohalogenierung von Dihalogen-Kohlenwasserstoffen oder Halogen-Olefinen werden neuere Laboratoriumsmethoden zur Herstellung der C≡C-Bindung mitgeteilt. Für die Großtechnik sind pyrolytische Darstellungsweisen vorgeschlagen und teilweise verwirklicht worden. In Einzelfällen werden Reaktionsmechanismen diskutiert.

1. Dehydrohalogenierung von Dihalogeniden oder Halogenolefinen

- a) mit Alkalihydroxyd
- b) mit Alkaliwand
- c) mit anderen alkalischen Reagenzien
- d) mit metallorganischen Verbindungen

2. Dehalogenierung und hydrierende Dehalogenierung mit Metallen

3. Spaltung stickstoff-haltiger Verbindungen

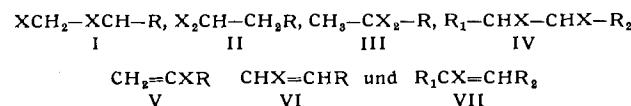
- a) bis-quartäre Ammonium-Verbindungen
- b) Bis-hydrazone

4. Verschiedene Methoden

- 5. Pyrolyse von Alkanen und/oder Alkenen oder anderen organischen Verbindungen
- 6. Präparative Vorschriften

Über Acetylen-Verbindungen, ihre Synthese, ihre Umsetzungen^{1,2)} und über die Acetylen-Bindung^{3,4)} ist bereits mehrfach zusammenfassend berichtet worden. Hier sollen die neueren Verfahren zur Herstellung der Dreifachbindung mitgeteilt werden. Dabei kann es sich entweder um die Überführung einer Verbindung in eine Acetylen-Verbindung oder um die Erzeugung einer zusätzlichen Dreifachbindung handeln.

Die vorherrschende Methode zur Herstellung der Acetylen-Bindung ist die Dehydrohalogenierung entspr. Halogen-Verbindungen. Vorwiegend geht man von Dichlor- oder Dibrom-Verbindungen und Chlor- oder Bromolefinen aus (I–VII).



Diese Verbindungen sind u. a. aus Carbonyl-Verbindungen und Phosphorpentachlorid oder durch Addition von Halogen an Olefine und partielle Dehydrohalogenierung zugänglich.

¹⁾ R. A. Raphael: Acetylenic compounds in organic synthesis, Butterworths Scientific Publications, London 1955; B. C. L. Weedon, Progr. i. organ. Chem. 1, 134 [1952]; W. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und des Kohlenoxyds, Springer Verlag 1949; J. W. Copenhaver u. M. H. Bigelow: Acetylene and carbonmonoxide chemistry, Reinhold Publishing Corp., New York 1949; E. D. Bergmann: Acetylenic chemistry, Interscience Publishers, Inc. New York 1948; A. W. Johnson: The chemistry of the acetylenic compounds, Vol. I, E. Arnold und Co., London 1946; P. Paganini: Acetyléné homologues et dérivés, Dunod, Paris 1945; J. A. Nieuwland u. R. R. Vogt: The chemistry of acetylene, Reinhold Publishing Corp. New York 1945.

²⁾ T. L. Jacobs, Org. Reactions 5, 1 [1949].

³⁾ F. Böhlmann, Angew. Chem. 69, 82 [1957].

⁴⁾ L. Singh, Naturwissenschaften 44, 233 [1957].

Als bevorzugte Dehydrohalogenierungsmittel dienen Alkalihydroxyde, -amide und -alkoholate, seltener Alkalicarbonate, Metallhydride und metallorganische Verbindungen. Daneben sind andere, nicht durch Dehydrohalogenierung gekennzeichnete Methoden zur Erzeugung der Dreifachbindung bekannt.

1. Die Dehydrohalogenierung von Dihalogeniden oder Halogenolefinen

Eine zusammenfassende Darstellung bis zum Jahre 1949 gab T. L. Jacobs²⁾, der zugleich die Herstellung von Acetylen-Verbindungen durch Alkylierung von Metallacetylidien behandelte. Folglich wird hier vor allem auf neuere Arbeiten eingegangen.

a) Mit Alkalihydroxyd

Die Verwendung von Alkalihydroxyd ist wohl die älteste Methode zur Herstellung einer Acetylen-Verbindung aus Halogeniden. Das erste substituierte Acetylen, das Methylacetylen, wurde bereits mit äthanolischem Natriumhydroxyd aus 1,2-Dibrom-propan hergestellt⁵⁾.

Bromide reagieren mit Alkalihydroxyden im allgemeinen schneller als Chloride, und bei Verwendung von Ausgangsstoffen der Formeln I bis IV führt man die Abspaltung oft stufenweise aus, weil die des zweiten Moleküls Halogenwasserstoff schwieriger gelingt, so daß energischere Bedingungen angewendet werden müssen. Es können so Dihalogenide der allgemeinen Formel I, II, III und IV und Halogenolefine der Formel V, VI und VII umgesetzt werden. Auch bei Dihalogeniden, deren Halogenatome an

⁵⁾ Markownikow, Bull. Soc. chim. France [1] 3, 14, 90 [1861]; Liebigs Ann. Chem. 118, 332 [1861].

nicht benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, bildet sich eine Dreifachbindung aus, sofern die dazwischenliegende Kohlenstoffkette bereits eine Doppel- oder Dreifachbindung enthält. Die übliche Menge Alkalihydroxyd ist durchweg höher als die äquimolare, die Konzentration im allgemeinen größer als 4-normal. Als Reaktionsmedium dienen vor allem Methanol, Äthan und höhere Alkohole sowie Alkohol-Wasser-Mischungen, Glykol, Glykoläther, Glycerin und sogar Kohlenwasserstoffe. Gelegentlich findet man auch Beispiele für das Arbeiten ohne Lösungsmittel; man verwendet dann eine Alkalihydroxyd-Schmelze oder fein gepulvertes Alkalihydroxyd unter gutem Rühren. Bei Gebrauch von Alkalihydroxyd-Schmelzen muß man Temperaturen um 180–200 °C anwenden. Meist wird bei Siedetemperatur des Lösungsmittels gearbeitet, nicht selten auch bei höherer Temperatur und unter Druck oder Unterdruck. Die Reaktionszeit kann von Minuten bis zu vielen Stunden betragen.

So wird Methylacetylen in guter Ausbeute erhalten, wenn man 1,2-Dichlor-propan mit mindestens 2 Mol 14- bis 23-proz. wäßriger Natriumhydroxyd-Lösung bei 150 bis 175 °C und Drucken oberhalb 17,5 atm umsetzt. Die Reaktion gelingt kontinuierlich bei Verweilzeiten von 17 bis 42 min im Reaktionsgefäß. Als Nebenprodukte bilden sich etwa 10% Allen, wenig trans-1-Chlorpropen-(1), 2-Chlor-propen-(1) und Aceton⁶). Nach einer verbesserten Darstellung von 1-Alkinen gibt man 1,2-Dihalogenide oder 1- oder 2-Monohalogenalkene kontinuierlich unter Rühren in eine auf über 110 °C erwärmte Mischung von Alkalihydroxyd oder Alkalialkoholat und inerten Verdünnungsmitteln wie höheren Alkoholen. Das gebildete 1-Alkin destilliert dabei ab. Aus 1,2-Dichlor-propan wird so durch Eintropfen in eine Mischung von Äthoxy-äthoxyäthanol mit handelsüblichem Gasöl und Natriumhydroxyd bei 160–170 °C Methylacetylen in 63% Ausbeute gewonnen⁷).

Trifluormethyl-acetylen hat man aus Dihalogen-trifluorpropanen oder Monohalogen-trifluorpropenen hergestellt^{8,9}). Die experimentellen Daten liefern Vergleiche hinsichtlich der Leichtigkeit der Abspaltung der verschiedenen Halogene als Halogenwasserstoffe und der Ausbeute an Acetylen-Verbindung. Die folgenden Typen wurden zur Synthese dieser Acetylen-Verbindung herangezogen:

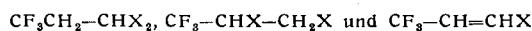


Tabelle 1 zeigt Ergebnisse aus Umsetzungen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd ohne Lösungsmittel bei intensivem Rühren unter sonst ähnlichen Bedingungen.

Ausgangsstoff	% Trifluormethyl-acetylen	% Ausb. (X)-Trifluorpropen	Reaktionszeit h
3,3-Dichlor-trifluorpropan	45	(Cl) 16	12
3-Chlor-3-brom-trifluorpropan ..	55	(Cl) 8	4
3-Chlor-3-jod-trifluorpropan ..	52	(Cl) 10	6
3-Brom-3-jod-trifluorpropan ..	66	(Br) 11	6
2,3-Dichlor-trifluorpropan	12	(Cl) 50	12
1-Chlor-trifluorpropen	70		5
1-Brom-trifluorpropen	72		5
1-Jod-trifluorpropen	70		6

Tabelle 1. Herstellung von Trifluormethyl-acetylen

⁶⁾ D. A. Baggett, DBP. 1029364 v. 16. 7. 1956/8. 5. 1958 Dow Chemical Co.; Amer. Pat. 2755319.

⁷⁾ N. E. Williams u. S. A. Miller, Engl. Pat. 709126 v. 27. 6. 51/19. 5. 54; C. 1955, 2069; J. A. Tebboth u. M. K. Johnson, Engl. Pat. 785727 v. 17. 6. 55/6. 11. 57, vgl. auch S. A. Miller u. F. J. Pinchin, Engl. Pat. 777141 v. 9. 11. 54/19. 6. 57, Engl. Pat. 783629 v. 31. 1. 55 Brit. Oxygen Co. Ltd.; Chem. Zbl. 1959, 12999.

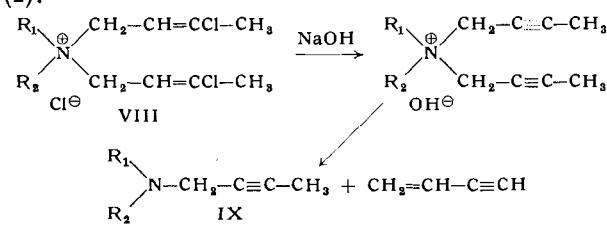
⁸⁾ R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1951, 2495.

⁹⁾ R. N. Haszeldine, Nature [London] 165, 152 [1950].

Es ist zu ersehen, daß die Brom-Verbindungen bessere Ausbeuten bei kürzeren Reaktionszeiten liefern als die Chlor-Verbindungen. Fluor wird unter diesen Bedingungen praktisch nicht umgesetzt.

Bemerkenswert ist die Darstellung des ersten cyclischen Acetylens, des Cycloheptadecins, aus 1-Brom-cycloheptadecen-(1) mit Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol im Druckrohr bei 180 °C¹⁰). Ferner hat man im Zuge der Synthese großer Ringe das Äthylenketal des 9-Oxo-cycloheptadecin-(17) in 98% Ausbeute aus der Dibrom-Verbindung mit Kaliumhydroxyd in Amylalkohol gewonnen¹¹).

Eine Laboratoriumsmethode zur Herstellung von Vinylacetylen geht von 1,3-Dichlor-but-2-en-(2) aus, das mit Kaliumhydroxyd in Glykol und Butylglykol bei 165–170 °C umgesetzt wird (Ausbeute 50%)¹²). Quartäre Ammoniumsalze, die den 3-Chlor-but-2-enyl-Rest enthalten, lassen sich durch wäßrige Natriumhydroxyd-Lösung bei 55 °C dehydrochlorieren. Die Dehydrochlorierung verläuft mit merklicher Geschwindigkeit bereits bei Zimmertemperatur. Man erhält Dialkylamino-butine, aus denen durch thermische Spaltung reines Vinylacetylen ohne Beimischung von Chloropren zugänglich ist. Bei den Verbindungen mit zwei 3-Chlor-but-2-enyl-Resten (VIII) verwendet man die Reaktion¹³) auch zur Gewinnung von Dialkylamino-butin (IX) ohne Beimischung von Dialkylamino-3-chlor-but-2-en(2):



Diacetylen läßt sich aus 1,4-Dichlor-butin-(2) mit Natriumhydroxyd in wechselnden Ausbeuten gewinnen. Als Nebenprodukte entstehen durch unvollständige Umsetzung 2-Chlor-but-1-in-(3), 1-Chlor-but-1-in-(3) und 4-Chlor-but-1-in-(3), sowie Acetylen und Methylacetylen. Eine Herstellungsweise besteht darin, daß eine 40-proz. Natriumhydroxyd-Lösung in eine 25-proz. Lösung des Ausgangsproduktes in Äthanol bei 65–75 °C eingerührt wird^{14,15}). Andere Bearbeiter erhielten Diacetylen aus dem gleichen Ausgangsprodukt in 60% Ausbeute, wenn sie dessen Mischung mit wäßriger Kaliumhydroxyd-Lösung unter intensivem Rühren bei Rückflußtemperatur behandelten^{16,17}).

Triacetylen läßt sich aus einer ätherischen Lösung von 1,6-Dichlorhexadiin und gepulvertem Natriumhydroxyd gewinnen und kann in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen werden¹⁸).

¹⁰⁾ L. Ruzicka, M. Hürbin u. H. A. Boekenogen, Helv. chim. Acta 16, 498 [1933].

¹¹⁾ M. Stoll, J. Hulstkamp u. A. Rouvé, Helv. chim. Acta 31, 543 [1948].

¹²⁾ G. Hennion, C. C. Price u. T. F. McKeon, Jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 5160 [1954].

¹³⁾ A. T. Babajan, I. J. Surabow, J. allg. Chem. (russ.) 25, 2445 [1955]; A. T. Babajan, A. A. Grigorjan u. G. T. Martirosjan, ebenda 29, 386 [1959].

¹⁴⁾ K. K. Georgieff u. Y. Richard, Canad. J. Chem. 36, 1280 [1958].

¹⁵⁾ E. Keyssner u. E. Eichler, DRP. 740637 v. 20. 1. 1939/2. 9. 1943, I.G.-Farbenind. A.G.; Deutsche Reichspatente aus dem Gebiet der org. Chemie 1939–1945, Farbenfabrik Bayer A.G., Leverkusen 1953, Band VI, Teil I, S. 230.

¹⁶⁾ P. Pomerantz, A. Fookson, T. W. Mears, S. Rothberg u. F. L. Howard, J. Res. nat. Bur. Stand. 52, 51 [1954]; Chem. Zbl. 1950/1954, 3823.

¹⁷⁾ J. B. Armitage, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1951, 44.

¹⁸⁾ F. Böhlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951].

Cyclohexyl-acetylen hat man in 47% Ausbeute aus 1,1-Dichlor-2-cyclohexyläthan, das durch Kondensation von Cyclohexylchlorid mit Vinylchlorid hergestellt wurde, mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erhalten^{19).}

1-Phenylpropin-(2) läßt sich in 84–88% Ausbeute aus dem aus Phenylacetin und PCl_5 entstehenden Gemisch von 2-Chlor-1-phenylpropen und 2-Chlor-3-phenylpropen mit Natriumhydroxyd in absolutem Alkohol in der Wärme gewinnen^{20).}

Phenylacetylen stellt man am bequemsten aus Styrol-dibromid durch Dehydrohalogenierung mit methanolischer Kaliumhydroxyd-Lösung unter Rückfluß her. Man erhält Ausbeuten um 65%²¹⁾. Aus 6,1'-Chlorvinyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin kann in guter Ausbeute 6-Äthiny-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin durch 5-stündiges Behandeln mit äthanolischem Kaliumhydroxyd unter Rückfluß erhalten werden^{22).} Mehrere 1,2-Dipyridyl-acetylene hat man in letzter Zeit aus den 1,2-Dipyridyl-1,2-dibrom-äthanen mit Kaliumhydroxyd in absolutem Methanol unter Rückfluß in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt^{23).}

1-Hydroxy-butin-(2) kann aus 1-Hydroxy-3-chlorbuten-(2) mit 20-proz. alkoholischem Kaliumhydroxyd durch 7-stündiges Erhitzen auf Siedetemperatur in 80% Ausbeute erhalten werden^{24, 25).}

5-Hydroxy-pentin-(1) wurde in einem 5-Stufenweg aus Tetrahydrofurfurylalkohol über das 1-Hydroxy-4,5-dibrompentan gewonnen²⁶⁾ (vgl. die vorteilhaftere Herstellung^{27).})

Ein Beispiel für die stufenweise Dehydrohalogenierung mit verschiedenen alkalischen Mitteln ist die Darstellung des Äthoxy-acetylens aus 1,2-Dibromäthyl-äthyläther (aus Vinyläther). Die Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff geschieht mit Diäthylanilin, die des zweiten mit Kaliumhydroxyd im Vakuum^{28, 29).} In gleicher Weise können Methoxyacetylen und 1-Äthoxy-propin gewonnen werden^{28, 29).}

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß es bisher nicht gelang, aus 1-Halogen-1,2-dialkoxy-äthenen die entspr. 1,2-Dialkoxy-acetylene herzustellen^{30, 31).} Auch ist das Halogen-Atom dieser Verbindung einer Austauschreaktion nicht mehr zugänglich. Aus 1,1-Dibrom-3-äthoxy- und 1,1-Dibrom-3-phenoxy-propen entstehen mit Kaliumhydroxyd in Glycerin 1-Brom-3-äthoxy- und 1-Brom-3-phenoxy-propin. Entsprechend der Erfahrung, daß Bromide leichter dehydrohalogeniert werden als Chloride, erhält man aus 1,3-Dibrom-1-chlor-propen mit Kaliumhydroxyd in Glycerin das 1-Chlor-3-hydroxy-propin^{32).}

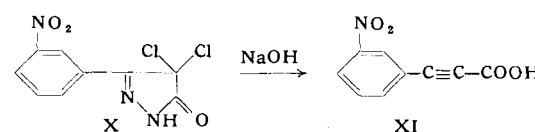
Analog der Darstellung des Äthoxy-acetylens gelingt die des Äthiny-äthyl-sulfids durch stufenweise Dehydro-

halogenierung^{33, 34).} Im Gegensatz zu den 1-Halogen-1,2-dialkoxy-äthenen läßt sich aus der entspr. Schwefel-Verbindung, dem 1,2-Bis-äthylmercapto-chloräthen, mit alkoholischem Kaliumhydroxyd in der Siedehitze das 1,2-Bis-alkylmercapto-äthin in 60% Ausbeute gewinnen^{35).} Die Darstellung von 2-Äthiny-thiophen aus 2-β-Brom-vinyl-thiophen durch Kaliumhydroxyd-Schmelze bei 200–240 °C gelingt in wenig befriedigender Ausbeute^{36), ebenso die von β-2-Thienyl-propiolsäure aus β-2-Thienyl-bromacrylsäureester.}

Gegen Alkalihydroxyd empfindliche Aldehyd-Gruppen werden durch Acetalisierung geschützt, so daß auch dihalogenierte Aldehyde dehydrohalogeniert werden können. Aus 2,3-Dibrom-propionaldehyd-diäthylacetal kann Propargylaldehyd-diäthylacetal erhalten werden^{37).}

Die Grenzen der Anwendbarkeit von Alkalihydroxyden liegen dort, wo alkalihydroxyd-empfindliche Gruppen vorhanden sind. Beispielsweise gelingt die Darstellung von Acetylen-carbonsäuren oder -dicarbonsäuren auf diese Weise nur in vereinzelten Fällen, ohne daß gleichzeitig Decarboxylierung und andere Nebenreaktionen folgen: Acetylen-dicarbonsäure aus Dibrom-bernsteinsäure^{38), Heptadecin-(16)-säure^{39), einige Chlorphenyl-, Nitrophenyl- und Methoxyphenyl-propiolsäuren^{40, 41).} Die oft verhältnismäßig leicht verlaufende Decarboxylierung der α,β-Acetylen-carbonsäuren kann man z. B. zur Herstellung von Arylacetylenen ausnutzen, wenn man von der Zimtsäure oder deren Abkömmlingen ausgeht. Acetylen-carbonsäure läßt sich jedoch besser auf anderen Wege erhalten, z. B. indem man Acetylenmetall-Verbindungen carboxyliert^{40).}}}

Bemerkenswert ist die Darstellung von m-Nitrophenyl-propiolsäure (XI) durch Dehydrohalogenierung und gleichzeitige Hydrolyse unter Abspaltung von Stickstoff aus 3-m-Nitrophenyl-4,4-dichlor-pyrazolin-(2)-on-(5)(X) mit wäßrigem Natriumhydroxyd bei 5–10 °C in 75% Ausbeute^{42).}



Auch die entsprechenden, sonst nicht leicht herzustellenden Alkylpropiolsäuren sind so zugänglich.

Ein anderer Nachteil des Alkalihydroxyds als Dehydrohalogenierungsmitte ist die Möglichkeit der Wanderung der Dreifachbindung vom Kettenende weg, vor allem bei Steigerung der Alkalihydroxyd-Konzentration und Temperatur, so daß statt oder neben 1-Alkin auch disubstituierte Acetylen-Verbindungen entstehen. Dafür hat schon A. E. Faworskij Beispiele beschrieben^{43).} Daß unter den Bedingungen der Herstellung der Dreifachbindung durch Dehydrohalogenierung auch Allene entstehen können, geht

³³⁾ Holl. Pat. 87522 v. 20. 1. 56/15. 2. 58, N. V. Organon; Chem. Zbl. 1959, 12691.

³⁴⁾ J. E. Arens u. T. Doornbos, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 481 [1956]; H. J. Boonstra, L. Brandsma, A. M. Wiegmann u. J. F. Arens, ebenda 78, 252 [1959].

³⁵⁾ H. Baganz u. W. Triebisch, Chem. Ber. 89, 895 [1956]; vgl. Angew. Chem. 71, 369 [1959].

³⁶⁾ H. Keskin, R. E. Miller u. F. F. Nord, J. org. Chemistry 16, 199 [1951].

³⁷⁾ J. Nys u. A. van Dormal, Bull. Soc. chim. belges 65, 809 [1956]; C. 1959, 12171.

³⁸⁾ T. L. Flitcroft u. H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc. 54, 47 [1958].

³⁹⁾ K. E. Schulte u. J. Meinek, Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 290/62, 483 [1957].

⁴⁰⁾ A. W. Johnson: The chemistry of the acetylenic compounds, Vol. II, The acetylenic acids, E. Arnold u. Co., London 1950.

⁴¹⁾ M. S. Newman u. S. H. Merrill, J. Amer. chem. Soc. 77, 5549 [1955].

⁴²⁾ L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 80, 599, 601 [1958].

⁴³⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. 19, 414 [1887]; C. 1887, 1539.

- ¹⁹⁾ A. J. Bolschuchin u. A. G. Jegorow, J. allg. Chem. (russ.) 27, 1185 [1957]; Chem. Zbl. 1958, 7731.
²⁰⁾ C. D. Hurd u. A. Tockman, J. org. Chemistry 23, 1087 [1958].
²¹⁾ H. Fießelmann u. K. Sasse, Chem. Ber. 89, 1775 [1956].
²²⁾ A. D. Campbell, J. chem. Soc. [London] 1954, 3659.
²³⁾ D. Jerchel u. W. Mellor, Liebigs Ann. Chem. 622, 53 [1959].
²⁴⁾ M. G. Ettinger u. J. E. Hodgins, J. Amer. chem. Soc. 77, 1831 [1955].
²⁵⁾ J. N. Nasarow, S. N. Anantschenko u. I. W. Torgow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 95.
²⁶⁾ R. Paul, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 745 [1935]; Org. Syntheses 25, 84 [1945].
²⁷⁾ E. Eglington, E. R. M. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1952, 2873; vgl. E. R. M. Jones, G. Eglington u. M. C. Whiting, Org. Syntheses 33, 68 [1953].
²⁸⁾ J. N. Nasarow, Z. A. Krasnaja u. W. P. Winogradow, J. allg. Chem. (russ.) 28, 460 [1958]; Chem. Zbl. 1959, 11535.
²⁹⁾ J. F. Arens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 74, 271 [1955].
³⁰⁾ S. M. McElvain u. C. H. Stammer, J. Amer. chem. Soc. 75, 2154 [1953].
³¹⁾ H. Baganz u. K. W. Krüger, Chem. Ber. 87, 1622 [1954].
³²⁾ L. F. Hatch, S. C. Chu u. W. E. Blankenstein, P. B.-Report Nr. 124665 [1956].

schon aus den am Methylacetylen gezeigten Beispielen hervor⁴⁸). Bei der Darstellung der Alkinäther aus cis- und trans- β -Halogenalkenyläthern ist beobachtet worden, daß das trans-Ausgangsprodukt lediglich den Alkinäther, das cis-Isomere z. T. auch Allene liefert⁴⁹).

Eingehend untersucht wurde die Acetylen-Allen-Isomerisierung bei Einwirkung von Alkali am Nonadiin-(1,4). Man hat gefunden, daß zuerst Isomerisierung in Nonadien-(1,2)-in-(4) eintritt und dann die zu Nonadiin-(2,4) folgt. Dabei verläuft die Umlagerung zum Dien-in wesentlich rascher als die zum Nonadiin-(2,4)⁴⁴). Gelegentlich tritt bei der Dehydrohalogenierung von α,β -Dihalogeniden eine weitere Komplikation ein. Es ist bekannt, daß β -Chinolyl-, β -Pyridyl- und β -[Benzthiazolyl-(2)]- α,β -dibrom-propionsäure mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalihydroxyden, aber auch anderen basischen Mitteln nicht die Acetylen-Verbindungen, sondern als Hauptprodukte die Acrylsäuren liefern^{3, 44a}). Diese Reaktion ist nicht auf heterocyclische Verbindungen beschränkt; auch aus α,β -dihalogenierten Stilbenen hat man statt der Acetylene die Olefine erhalten³). Als weitere Nebenreaktion ist die Anlagerung von Alkohol an die Dreifachbindung im Zuge der Dehydrohalogenierung möglich, besonders bei hoher Alkalihydroxydkonzentration und höherer Temperatur. Diese Nebenreaktion kann vor allem bei Acetyl-Verbindungen eintreten, deren Dreifachbindung besonders aktiviert ist, beispielsweise durch Phenyl-, Vinyl-, Äthinyl- und andere funktionelle Gruppen³).

b) Mit Alkali amid

Die Verwendung von Natriumamid zur Herstellung der Dreifachbindung aus Dibromäthan und seinen Homologen ist seit den zwanziger Jahren bekannt^{45, 46}). Es lassen sich vor allem Dihalogenide mit den Halogenatomen an gleichen oder benachbarten Kohlenstoffatomen oder Halogenolefine mit Halogen an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in die Acetylen-Verbindungen überführen. Man benutzt zur Verdünnung inerte, höhersiedende Kohlenwasserstoffe, mit denen man bei mindestens 100 °C, vorzugsweise 130–160 °C arbeitet⁴⁷). Ein ausgezeichnetes und in letzter Zeit häufig verwendetes Lösungsmittel für die Überführung der genannten Dihalogene, Halogenolefine oder auch anderer Ausgangsstoffe in Acetylen-Verbindungen mit Alkali amiden ist flüssiges Ammoniak. Auf diese Weise kann man unter sehr milden Bedingungen dehydrohalogenieren: im offenen Gefäß bei der Siedetemperatur des Ammoniaks oder im Druckgefäß bei Raumtemperatur. Die Reaktionszeiten sind im allgemeinen kürzer als bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen. Besonders geeignet ist diese Methode für eine anschließende Umsetzung der Acetylen-Verbindung über das Alkaliacetylid, wenn man mit der zur gleichzeitigen Bildung der Alkali-Verbindung des Acetylen ausreichenden Menge Lithium-, Natrium oder Kaliumamid arbeitet. Freilich erfordert das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak im Laboratorium einen höheren Aufwand als das mit über Raumtemperaturen siedenden Lösungsmitteln. Man sollte nicht unterlassen, die Beschaffenheit des Natriumamids zu prüfen. Natriumamid bildet mit Feuchtigkeit Natriumhydroxyd-Überzüge und besonders bei käuflichem Material ist die Gefahr groß, daß ein beachtlicher Teil als Hydroxyd vorliegt. Dann kann die Dehydrohalogenierung

⁴⁴) W. J. Gensler u. J. Casella, Jr., J. Amer. chem. Soc. 80, 1376 [1958].

^{44a}) O. Neunhoeffer u. V. Georgi, Chem. Ber. 92, 791 [1959].

⁴⁵) L. Meunier u. E. Desparmet, Bull. Soc. chim. France [4], 1, 342 [1907] u. [4], 35, 481 [1924].

⁴⁶) M. Bourguel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 751 [1923].

⁴⁷) R. Lespieau u. M. Bourguel, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 2. Aufl., 191 [1941].

z. T. mit dem Hydroxyd verlaufen und bei der zur Herstellung der Acetylen-Verbindung in Kohlenwasserstoffen nötigen, verhältnismäßig hohen Temperatur kann die Dreifachbindung wandern, worauf schon hingewiesen wurde. Es sei ferner vermerkt, daß Natriumamid Peroxyd enthalten kann. Mit einem solchen Produkt können beim Zerkleinern heftige Explosionen vorkommen. Statt käufliches Natriumamid zu nehmen, sollte man Natrium mit wasserfreiem, flüssigem Ammoniak in Gegenwart von katalytischen Mengen Eisen(III)-chlorid, -nitrat oder Kobaltsalzen umsetzen^{48, 49}).

Mit Natriumamid in Leichtöl bei 140 °C kann in 62% Ausbeute 3-Methylbutin-(1) aus 1,1-Dichlor-3-methylbutan, 3-Methyl-pentin-(1) aus 1,1-Dichlor-3-methyl-pentan in 68%, 4-Methyl-pentin-(1) aus 4-Methyl-2-chlor-penten-(1) in 80% und 3,3-Dimethyl-butin-(1) aus 1,1-Dichlor-3,3-dimethyl-butanol bei 95–100 °C in 45% Ausbeute erhalten werden¹⁸). Die Darstellung einer Reihe 1-, 2- und 3-Alkine wird im Zusammenhang mit Beobachtungen über die Wanderung der Dreifachbindung mit Alkali amid als Dehydrohalogenierungsmittel später behandelt.

Vinylacetylen-natrium kann für anschließende weitere Umsetzungen aus 1,4-Dichlorbuten-(2) und 1,2-Dichlor-butene-(2) oder aus einer Mischung beider bei –35 °C bequem gewonnen werden⁵⁰). Aus 1,2,5,6-Tetrabromhexan (aus Hexadien-(1,5)) gelingt die Herstellung des Hexadiin-(1,5) in 63% Ausbeute in flüssigem Ammoniak bei –33 °C^{16, 51}).

5-Hydroxy-pentadiin-(1,3) ist durch Dehydrochlorierung von 1,4-Dichlorbutin-(2) und anschließende Umsetzung des erhaltenen Diacetylens mit Paraformaldehyd in flüssigem Ammoniak in 65% Ausbeute erhältlich^{18, 52}).

Die Dehydrochlorierung von 1,6-Dichlorhexadiin-(2,4) zu dem schon auf anderem Wege⁵³) hergestellten Hexatriin-(1,3,5) wird mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei –70 °C schon in 10 min erreicht. Nach Zersetzen mit Ammoniumchlorid und Erwärmen auf –33 °C kann man das hochexplosive Triin mit Butan extrahieren. Bei –5 °C ist nach Abtreiben des Lösungsmittels der halbfeste Rückstand bei 0,1 Torr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage sublimierbar. Aus 7,4 g 1,6-Dichlorhexadiin-(2,4) lassen sich auf diese Weise etwa 300 mg Triin gewinnen⁵⁴). Die Dehydrochlorierung von 1,6-Dichloroctadiin-(2,4) gelingt analog mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei –70 °C. Das Octatriin-(1,3,5), eine gegenüber dem Hexatriin wesentlich beständiger Substanz, läßt sich nach gleicher Aufarbeitungsmethode gewinnen⁵²). Ein Beispiel für ein Aryl-acetylen ist das 3-Isopropylphenyl-acetylen, das aus dem Dibromid des 3-Isopropylphenyl-äthylens in 78% Ausbeute zugänglich ist⁵⁵). Das Phenyl-diacetylen kann über das 1-Phenyl-1,4-dichlorbutin-(2)⁵⁶) oder aus Phenyl-butadien-tetrabromid⁵⁷) als destillierbare

⁴⁸) K. W. Greenlee u. A. L. Henne, Inorg. Syntheses 2, 75, 79 [1946].

⁴⁹) T. H. Vaughn, R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 56, 2120 [1934].

⁵⁰) W. J. Croxall u. J. O. Van Hoock, J. Amer. chem. Soc. 76, 1700 [1954].

⁵¹) R. A. Raphael u. F. Sondheimer, J. chem. Soc. [London] 1950, 120.

⁵²) E. R. Jones, J. M. Thompson u. M. C. Whiting, ebenda 1957, 2012.

⁵³) W. Hunsmann, Chem. Ber. 83, 213 [1950]; vgl. F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951].

⁵⁴) J. B. Armitage, C. L. Cook, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1952, 2010.

⁵⁵) W. E. Parham, E. L. Wheeler, R. M. Dodson u. S. W. Fenton, J. Amer. chem. Soc. 76, 5380 [1954].

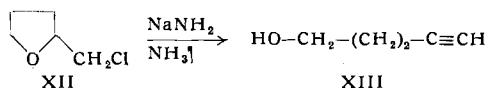
⁵⁶) F. Bohlmann, Chem. Ber. 88, 1755 [1955].

⁵⁷) H. H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 573, 105 [1951].

Substanz gewonnen werden. Ähnlich läßt sich Diphenyl-triacetylen aus 1,6-Dichlor-1,6-diphenyl-hexadien-(2,4) herstellen^{18).}

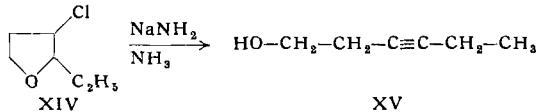
1-Hydroxy-butin-(2) ist aus 1-Hydroxy-3-chlor-butten-(2), das aus 1,3-Dichlor-buten-(2) mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung hergestellt werden kann, mit Natriumamid in Ammoniak in etwa gleicher Ausbeute erhältlich¹⁹⁾ wie bei Verwendung von äthanolischem Kaliumhydroxyd^{24, 25).}

Die Benutzung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak gestattet bei der Herstellung von 5- und 6-Hydroxyacetylen-Verbindungen eine Verbesserung und Vereinfachung des bisher bekannten Herstellungsverfahrens. Während nach der älteren Methode die Darstellung dieser Verbindungen aus Tetrahydro-furfurylalkohol oder 2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran in 5 Stufen abläuft²⁶⁾, gelingt mit Natriumamid die Überführung des durch Chlorierung des betreffenden Alkohols zugänglichen 2-Chlormethyl-tetrahydropurans (XII) in 5-Hydroxypentin-(1) (XIII) in einer Reaktionsstufe in 85% Ausbeute.



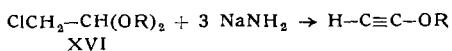
Ausgehend von 1-Hydroxy-4,5-dibrom-pentan gewinnt man XIII hingegen nur in 56% Ausbeute. Analog erhält man aus 2-Chlormethyl-tetrahydropyran zu 80% d.Th. das 6-Hydroxy-hexin-(1) und aus Epichlorhydrin in 46% Ausbeute Propargylalkohol.

Aus 3-Chlor-2-äthyl-tetrahydropuran (XIV) entsteht bei gleicher Reaktionsführung 1-Hydroxy-hexin-(3) (XV) in allerdings schlechterer Ausbeute. Daneben bildet sich 2-Äthyl-dihydrofuran.



Für die Dehydrohalogenierung und Ringöffnung unter Bildung der Dreifachbindung werden Reaktionszeiten von 12 bis 20 h angegeben^{27).}

Eine bequeme Methode zur Herstellung der für viele weitere Synthesen wichtigen Alkoxy-acetylene besteht in der gleichzeitigen Abspaltung von Halogenwasserstoff und Alkohol mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak aus Dialkoxy-chloracetalen (XVI)⁵⁹⁾. So lassen sich Methoxyacetylen in 57%, Äthoxy-acetylen in 61% und Butoxy-acetylen in 44% Ausbeute gewinnen.



Lithiumamid wird zur Herstellung von Alkoxy-acetylenen aus β-Chlorvinyläthern und zur gleichzeitigen Gewinnung der Alkoxyacetylen-lithium-Verbindung für sofort anschließende Folgereaktionen empfohlen^{60).}

3-Diäthylamino-propin hat man in 82,5% Ausbeute aus 3-Diäthylamin-2-brom-propen-(1) erhalten, das leicht aus Diäthylamin und 2,3-Dibrompropen herstellbar ist. Unter gleichen Bedingungen gelangt man zum N-n-Butyl-di-propin-(2)-yl-amin in 76,5% Ausbeute^{61).} Als Lösungsmittel wird flüssiges Ammoniak benutzt. Hingegen erhält man

¹⁸⁾ P. J. Ashworth, G. H. Mansfield u. M. C. Whiting, Org. Syntheses 35, 20 [1955].

¹⁹⁾ E. Eglington, E. R. H. Jones, B. L. Shaw u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1954, 1860.

²⁰⁾ O. Isler u. R. Ruegg, DBP. 1042576 v. 5. 1. 1955/6. 11. 1958/9. 4. 1959; F. Hoffmann-La Roche u. Co., A.G.

²¹⁾ R. F. Parcell u. C. B. Pollard, J. Amer. chem. Soc. 72, 2385, 3312 [1950].

3-Dimethyl-aminopropin aus dem entspr. Ausgangsprodukt mit einer Natriumamid-Suspension in Mineralöl bei 165 °C nur in 25% Ausbeute^{62).}

Ein verhältnismäßig empfindliches Acetylen-Derivat, das 2-Äthinyl-thiophen, läßt sich aus 2-(β-Bromvinyl)-thiophen in absolutem Äther, der geringe Mengen Anilin enthält, mit Natriumamid in 60% Ausbeute herstellen. Ebenso gelingt die Darstellung von 3-Methyl-2-äthinyl- in 65%, 4-Methyl-2-äthinyl- in 63%, 5-Chlor-2-äthinyl- in 24% und 2,5-Dimethyl-3-äthinyl-thiophen in 45% Ausbeute^{63).} Bei der Darstellung dieser heterocyclischen Acetylene ist die Dehydrohalogenierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak der Methode mit Kalium- oder Natriumhydroxyd überlegen. 2-Äthinyl-thiophen hat man mit Alkalihydroxyd nur in 20–25% Ausbeute herstellen können^{64).}

Während man beim Arbeiten mit Alkalihydroxyden gelegentlich Isomerisierung der angestrebten 1-Alkine zu 1,2-disubstituierten Acetylen-Verbindungen beobachtet, sind bei der Verwendung von Alkali-amiden einige Beispiele bekannt, bei denen statt der erwarteten disubstituierten Acetylene 1-Alkine gebildet werden. Jedoch beschränken sich solche Angaben auf Arbeiten bei höheren Temperaturen in höhersiedenden aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen^{3).} Bei Äthylamyl-acetylen ist mit NaNH₂ in flüssigem Ammoniak bei –34 °C keine Wanderung der Dreifachbindung beobachtet worden^{49).} Hingegen ist aus anderen Arbeiten bekannt, daß aus symmetrischen 3-Alkenen über deren Dibromide unter gleichen Bedingungen 2-Alkine gebildet werden. So entsteht aus einem vorwiegend cis-Hexen-(3) enthaltenden Gemisch mit trans-Hexen-(3) über die entspr. Dibromide überwiegend Hexin-(2) neben sehr wenig Hexin-(3). Ähnliches gilt für trans-Hexen-(3) als Ausgangsprodukt. Trans-octen-(3) hingegen liefert neben Octin-(2) überwiegend Octin-(3). Das symmetrische Octen-(4) gibt in 56% Ausbeute Octin-(4). Wird Hexin-(3) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak behandelt, so erhält man ebenso wie aus den Dibromiden der cis-trans-isomeren 3-Hexene weit überwiegend Hexin-(2). Aus cis- und trans-Penten-(2) (70% trans- und 30% cis-Isomeres) wird Pentin-(2) erhalten. Keine Isomerisierung konnte beobachtet werden bei der Darstellung von 4-Methyl-pentin-(1) aus 4-Methyl-penten-(1) über dessen Dibromid, die mit 74% Ausbeute verlief. 3-Methyl-butin-(1) und 3,3-Dimethyl-butin-(1) liefern die erwarteten Pentin-(1)- und Butin-(1)-Verbindungen^{64).}

Die entgegengesetzt verlaufende Isomerisierungstendenz mit Alkalihydroxyden und Alkali-amiden bei höherer Temperatur läßt sich durch die größere Stabilität der 2-Alkine erklären. Diese folgt aus Messungen an reinem Pentin-(1), das in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (mit oder ohne Äthanol) im Gleichgewicht bei 175 °C weit überwiegend Pentin-(2) bildet⁶⁵⁾ neben Pentin-(1) und Pentadien-(1,2). Die gegenläufige Isomerisierung mit Alkali-amid bei höherer Temperatur beruht auf der Alkaliacetylid-Bildung.

Schließlich sei erwähnt, daß schon in der älteren Literatur von der als Nebenreaktion zu Olefinen führenden Enthalogenierung bei der Umsetzung von 1,2-Dihalogeniden mit Natriumamid bei höherer Temperatur berichtet wird^{3).}

⁶²⁾ K. N. Campbell, F. C. Fatora, jr. u. B. K. Campbell, J. org. Chemistry 17, 1141 [1952].

⁶³⁾ A. Vaitekunas u. F. F. Nord, J. org. Chemistry 19, 902 [1954]; vgl. auch Nature [London] 168, 875 [1951]; J. Amer. chem. Soc. 75, 1764 [1953].

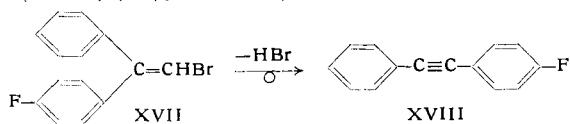
⁶⁴⁾ H. N. Miller, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, J. org. Chemistry 19, 1882 [1954].

⁶⁵⁾ T. L. Jacobs, R. Akawie u. R. G. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 73, 1273 [1951].

ähnlich wie auch bei Verwendung von Alkalihydroxyden in vereinzelten Fällen.

Im Falle besonderer Strukturbedingungen ist eine unter Dehydrochlorierung verlaufende Umlagerung anderer Art auch mit Alkalihamiden bekannt. 1.1-Diaryl-2-halogenäthane oder 1.1-Diaryl-2,2-dihalogenäthane lagern sich in flüssigem Ammoniak in 1.2-Diaryl-acetylene um⁶⁶⁾. Diese Umlagerung ist mit Natriumäthylat bei 200 °C am 1.1-Diphenyl-2-chloräthen und am 1-Methyl-1-phenyl-2-bromäthan mit Kaliumhydroxyd bei 180 °C schon lange bekannt⁶⁷⁻⁷⁰⁾. Während sie mit Natriumäthylat oder Kaliumhydroxyd mehrere Stunden und höhere Temperatur erfordert, ist sie mit Alkalihamid in flüssigem Ammoniak in wenigen Minuten beendet. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus dieser Umlagerung faßte V. Franzen zusammen⁷¹⁾.

Ein neueres Beispiel ist die Umwandlung von 1-p-Fluor-phenyl-1-phenyl-2-bromäthen (XVII) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in 1-Phenyl-2-(p-fluorphenyl)-acetylen (XVIII) (75 % Ausbeute)⁷²⁾.



c) Mit anderen alkalischen Reagenzien

Als weitere alkalische Dehydrohalogenierungsmittel zur Herstellung von Acetylenverbindungen findet man Alkalialkoholate und seltener Alkalicarbonate und Alkalihydride erwähnt. Auch basische Anionenaustauscher sind als Dehydrohalogenierungsmittel verwendet worden.

Natriumäthylat war neben Alkalihydroxyd das zuerst angewandte Dehydrohalogenierungsmittel zur Herstellung eines substituierten Acetylens, nämlich des Methyl-acetylens, aus Brompropen^{3,73)}.

Neuerdings hat man Kaliumbutylat zur Herstellung von Methylacetylen aus 1.2-Dibrompropan herangezogen und dabei eine Ausbeute von 70 % erzielt⁷⁴⁾. Andere haben mit Natriumäthylat oder -tert.-butylat Diaryl-acetylene hergestellt. p-Chlorphenyl-phenylacetylen läßt sich aus p-Chlorphenyl-acetophenon über das Trichlor-Produkt mit Natrium-tert.-butylat in 60 % Ausbeute erhalten. Bis-p-chlorphenyl-acetylen wurde ähnlich in guter Ausbeute mit Natrium in absolutem Äthanol gewonnen⁷⁵⁾. Kaliumäthylat hat man zur Darstellung des 1.6-Diphenyl-hexatriins aus 1.6-Diphenyl-1.6-dichlor-hexadiin-(2.4)⁷⁶⁾, des 1.8-Diphenyl-octatetrains aus 1.8-Diphenyl-3.6-dichlor-triini-(1.4.7) und des 1.10-Diphenyldeca-pentains aus 1.10-Diphenyl-3.8-dichlor-tetraen-(1.4.6.9)⁵⁷⁾ verwendet.

Bemerkenswert ist, daß sich cis- und trans-3.4-Dibrom-2-methylbutadien-(1.3) scharf im Verhalten gegen Natriummethylat unterscheiden. Während XIX unverändert bleibt, bildet sich aus XX schon bei 20 °C das Isopropenylbromacetylen (XXI).

⁶⁶⁾ G. Colemann u. R. D. Maxwell, J. Amer. chem. Soc. 56, 132 [1934]; 58, 2310 [1936].

⁶⁷⁾ P. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 279, 319 [1894].

⁶⁸⁾ W. Boltenberg, ebenda 279, 327 [1894].

⁶⁹⁾ H. Wiechell, ebenda 279, 332 [1894].

⁷⁰⁾ P. Lipp, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 567 [1923].

⁷¹⁾ V. Franzen, Chemiker-Z. 82, 220 [1958].

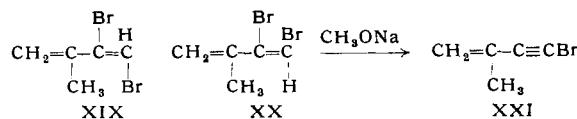
⁷²⁾ C. S. Rooney u. A. N. Bourns, Can. J. Chem. 33, 1633 [1955].

⁷³⁾ Sawitsch, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 52, 399 [1861]; Liebigs Ann. Chem. 119, 185 [1861].

⁷⁴⁾ F. Gaudemar-Bardone, Ann. Chimie (13) 3, 52 [1958]; C. 1958, 13762.

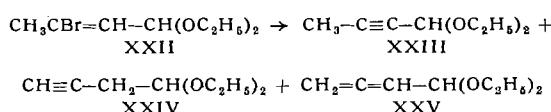
⁷⁵⁾ T. Curtius u. K. Thun, J. prakt. Chemie [2], 44, 172 [1891]; T. Curtius u. K. Lastner, ebenda [2] 83, 215 [1911]; vgl. a. W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 76 [1928].

⁷⁶⁾ H. H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116 [1951].

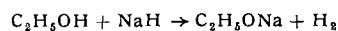


Analog entsteht aus 1-Cyclohexen-(1')-yl-1.2-cis-dibromäthen das 1-Cyclohexenyl-2-brom-acetylen⁷⁷⁾. Mit Natriumalkoholat als Dehydrohalogenierungsmittel lassen sich im Phenyl-Kern substituierte Phenyl-propiolsäuren in z. T. guten Ausbeuten gewinnen⁴¹⁾.

Bei der mit wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung erzielten Abspaltung von Bromwasserstoff aus Bromcroton-aldehyd-diäthylacetal (XXII) hat man festgestellt, daß neben vorwiegend Butin-(2)-al-(1)-acetal (XXIII) auch Butin-(1)-al-(4)-acetal (XXIV) und wahrscheinlich geringe Mengen Butadien-(1.2)-al-(4)-acetal (XXV) entstehen⁷⁸⁾.



Natriumhydrid hat sich in Gegenwart von wenig absolutem Alkohol in Benzol-Lösung bei der Dehydrohalogenierung phenyl-substituierter α,β -Dibrom-propionsäureester zu den Phenyl-propiolsäureestern gut bewährt. Dabei wird als eigentliches Dehydrohalogenierungsmittel das sich bildende Natriumalkoholat betrachtet:



Dieses wird durch den Entzug von Bromwasserstoff neutralisiert und liefert dabei Alkohol zurück, so daß sich aus dem in molaren Mengen verwendeten Natriumhydrid wieder Natriumalkoholat bilden kann. Man kommt so mit einer sehr kleinen Alkohol-Menge aus und kann Nebenreaktionen, die bei Verwendung einer höheren Alkalialkoholat- oder Alkalihydroxyd-Konzentration bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel eintreten können, beispielsweise Äther-Bildung, zurückdrängen oder ausschalten.

Auf die genannte Weise läßt sich Phenyl-propiolsäureester aus β -Phenyl- α,β -dibrom-propionsäureester neben relativ wenig β -Äthoxy-zimtsäureester gewinnen, während man bei Verwendung von Natriumäthylat unter den üblichen Bedingungen praktisch nur β -Äthoxy-zimtsäureester erhält. o-Chlor-phenyl-propiolsäureester ist aus dem entspr. Dibromid in 89,5 % Ausbeute erhältlich und p-Chlor-phenyl-propiolsäureester ist in ähnlicher Weise zugänglich⁴¹⁾.

Es wurde darauf hingewiesen, daß als Nebenreaktion bei Verwendung von Alkalialkoholaten Alkoxy-Verbindungen entstehen können. Auch diese unerwünschte Reaktion wird im allgemeinen durch höhere Temperatur und Alkalialkoholat-Konzentration gefördert.

Bei der ersten Herstellung von Triacetylen aus 1.6-Dichlor-hexadiin-(2.4) ist die Lösung des sich aus Silbersalzen, wäßriger Alkalien und konz. wäßriger Ammoniak-Lösung bildenden Komplexes verwendet worden. Aus dem ausfallenden Triacetylen-silber läßt sich nach Ansäuern mit verdünnter, wäßriger Säure und Abscheiden des Silbers als Sulfid das Hexatriin-(1.3.5) in einer Kältefalle isolieren⁵³⁾. Man erhält 10 % Ausbeute. Auch mit Natriumamid konnte kein günstigeres Ergebnis erzielt werden⁵⁴⁾.

Schwach basische Anionenaustauscher hat man ebenfalls für die Dehydrohalogenierung einiger 1.2-Dibrom-Verbin-

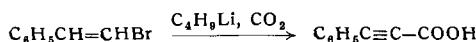
⁷⁷⁾ J. N. Nasarow u. L. D. Bergelson, J. allg. Chem. (russ.) 27, 1540 [1957].

⁷⁸⁾ J. Wiemann u. M. Chaperon, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 2332 [1951]; C. 1952, 4911.

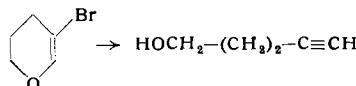
dungen herangezogen und so Hexin-(1), Heptin-(1) und Octin-(1) in ca. 40% Ausbeute erhalten. Man arbeitet in höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, z. B. Tetralin, erhitzt die Lösung mit dem Anionenaustauscher mehrere Stunden auf 160 °C und destilliert das gebildete Acetylen gleichzeitig ab. Phenylacetylene ließen sich nicht gewinnen⁷⁹.

d) Mit metallorganischen Verbindungen

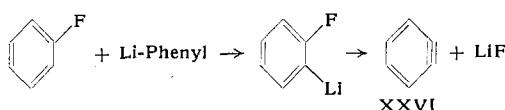
Um Acetylene zu erhalten sind in den letzten Jahren metallorganische Verbindungen, z. B. Butyl-lithium, Butyl-natrium und Phenyl-lithium bei der Dehydrohalogenierung verwendet worden. Man hat bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf ω -Chlorstyrol (oder ω -Bromstyrol) in Äther schon vor längerer Zeit festgestellt, daß unter dem Einfluß des Halogens der an der Vinyl-Gruppe befindliche Wasserstoff acidifiziert und gegen Lithium ausgetauscht wird. Unter Abspaltung von Lithiumhalogenid entsteht Phenylacetylen in über 70% Ausbeute⁸⁰). Entsprechend erhält man bei der Umsetzung von ω -Bromstyrol mit Butyl-lithium in Äther bei -35 °C in Gegenwart von gepulverter, fester Kohlensäure schon nach wenigen Minuten unter Bildung der Acetylen-Verbindung und Carboxylierung in 45% Ausbeute Phenyl-propionsäure.



Hingegen gibt α -Bromstyrol α -Phenylacrylsäure⁸¹). 2,3-Dehydro-3-brom-pyran führt mit Butyl-natrium bei 0 °C in Gegenwart geringer Mengen Butanol in 87% Ausbeute zu 5-Hydroxy-pentin⁸²).



Zu erwähnen ist die intermediäre Bildung des Cyclohexadienins (Arin) (XXVI) aus Fluorbenzol und Phenyl-lithium in Äther oder Tetrahydrofuran⁸³). Das Dienin läßt sich zwar nicht als solches isolieren, jedoch durch Folgeprodukte (z. B. als Furan-Addukt) nachweisen^{84, 85, 85a}).

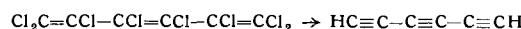


2. Dehalogenierung und hydrierende Dehalogenierung mit Metallen

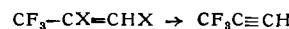
Metalle werden, meist feinverteilt, als Dehalogenierungs-mittel oder in Gegenwart von Alkoholen als hydrierende Dehalogenierungsmittel verhältnismäßig wenig zur Herstellung von Acetylen-Verbindungen angewendet. Ausgangsverbindungen sind im allgemeinen 1,2-Dihalogenolefine oder bei hydrierender Dehalogenierung auch Polyhalogen-Verbindungen.

Bei wiederholten Versuchen zur Darstellung cyclischer Acetylene hat man Natrium zur Abspaltung von Brom

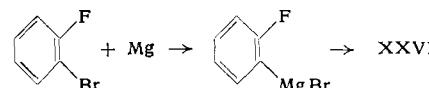
oder Chlor aus 1,2-Dihalogen-cycloolefinen benutzt. So ist 1,2-Dibrom-cyclopenten damit behandelt worden; ebenso hat man die entsprechenden Halogen-Verbindungen der sechs- und siebengliedrigen Ringe untersucht, doch waren die Ergebnisse unbefriedigend⁸⁶). Später ist Cyclooctin aus 1-Chlor-2-brom-cycloocten mit Natrium hergestellt worden⁸⁷). Ähnlich hat man die Darstellung von Cyclododecin versucht. Es wurde auf diese Weise aber lediglich ein Gemisch aus überwiegend Cyclododecadien-(1,2) und wenig Cyclodecen erhalten, wie durch oxydativen Abbau bewiesen werden konnte⁸⁸). Zinkstaub in Alkohol bildet Diacetylen mit 25% Ausbeute aus Polychlor-butadien⁸⁹) und Triacetylen aus Perchlorhexadien⁹⁰).



Trifluor-methylacetylen ist aus 2,3-Dichlor-1,1,1-trifluor-propen in 25% Ausbeute erhältlich, wenn man die Dichlor-Verbindung mit Zinkstaub und absolutem Äthanol 120 h unter Rückfluß erhitzt. Hingegen liefert die 2,3-Dibrom-Verbindung die gleiche Acetylen-Verbindung schon nach 6 h in 96% Ausbeute⁸).



Bei der Umsetzung von 2,3-Dibrom-1,1,1,4,4,4-hexafluorbuten-(2) mit Zink in Alkohol unter Rückfluß hat man in 90% Ausbeute das Hexafluor-butin-(2) gewonnen⁹¹). Erwähnenswert ist die Bildung des Cyclohexadienins (XXVI) aus o-Fluorbrombenzol mit Magnesium in Tetrahydrofuran über das nicht faßbare o-Fluorphenyl-magnesiumbromid.

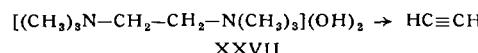


So läßt sich das Cyclohexadienin für sofort anschließende Umsetzungen am besten herstellen^{83, 84}).

3. Spaltung stickstoff-haltiger Verbindungen

a) Bis-quartäre Ammonium-Verbindungen

Die als Hofmannscher Abbau bekannte Umwandlung quartärer Ammoniumhydroxyde in die Olefine läßt sich bei Verwendung von 1,2-diquartären Ammoniumhydroxyden (XXVII) zur Herstellung von Acetylen-Verbindungen heranziehen:



Dies ist am Beispiel des Acetylens und dessen Homologen als Laboratoriumsverfahren untersucht worden⁹²). Man erhält Acetylen mit 80% und Hexen-(2)-in-(4) in 85% Ausbeute. Entsprechend kann Methylacetylen in guten Ausbeuten gewonnen werden.

Die Herstellung von Diacetylen gelingt als Laboratoriumsmethode mit Ausbeuten um 60%. Dabei kann man von 1,4-diquartären Ammoniumhydroxyden von 2-Chlor-

⁷⁹) Z. Zafriadias, M. Mastagli u. O. Pierre, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 240, 438 [1955].

⁸⁰) G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 [1941].

⁸¹) D. Y. Curtin u. E. E. Harris, J. Amer. chem. Soc. 73, 4519 [1951].

⁸²) R. Paul u. S. Tschelitcheff, Bull. Soc. chim. France 1952, 808.

⁸³) G. Wittig u. L. Pohmer, Angew. Chem. 67, 348 [1955]; G. Wittig, ebenda 66, 10 [1954]; 69, 245 [1957]; vgl. a. R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 [1954].

⁸⁴) G. Wittig u. E. Knauss, Chem. Ber. 91, 895 [1958].

⁸⁵) G. Wittig u. W. Behnisch, ebenda 91, 2358 [1958].

^{85a}) Anm. b. d. Korr.: vgl. die inzwischen erschienene Zusammenfassung „Nucleophile aromatische Substitution über Arine“ von R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 [1960].

⁸⁶) A. E. Faworskij, J. allg. Chem. (russ.) 6, 720 [1936]; Chem. Abstr. 30, 6337 [1936].

⁸⁷) C. A. Dominin, J. allg. Chem. (russ.) 8, 851 [1938]; Chem. Abstr. 33, 1282 [1939].

⁸⁸) A. T. Blomquist, R. E. Burge u. A. C. Sucsy, J. Amer. chem. Soc. 74, 3636, 3643 [1952].

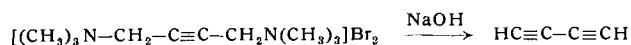
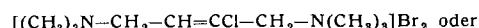
⁸⁹) A. Roedig u. A. Kling, Liebigs Ann. Chem. 580, 20 [1953].

⁹⁰) A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, ebenda 580, 24 [1953].

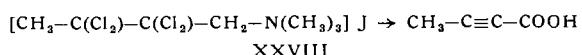
⁹¹) R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1952, 2504; vgl. a. A. L. Henne u. W. G. Finnegan, J. Amer. chem. Soc. 77, 293 [1949].

⁹²) J. M. Slobodin u. N. A. Seleznewa, J. allg. Chem. (russ.) 26, 691 [1956]; 27, 2473 [1957]; Chem. Abstr. 50, 14502 [1956]; 52, 7119 [1958].

buten-(2) oder der entsprechenden Butin-2-Verbindung, die man aus deren quartären Salzen erhält, ausgehen. In der Wärme gehen diese mit wäßrigen Alkalien in Diacetylen über⁹³).

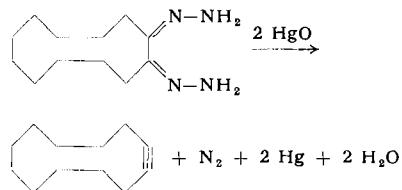


Bemerkenswert ist die Bildung von Tetrolsäure bei der Reaktion von Trimethyl-(2,2,3,3-tetrachlor-butyl)-ammoniumjodid (XXVIII) mit wäßrigem Alkalihydroxyd⁹⁴.



b) Bis-Hydrazone

Tolan (Diphenyl-acetylen) kann sehr rein und fast quantitativ aus Benzil-dihydrazon durch Oxydation mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd in Benzol-Lösung unter Rückfluß hergestellt werden⁷⁵). In neuerer Zeit hat man mit dieser Methode einige substituierte Tolane synthetisiert, jedoch unter Benutzung von Silberbenzoat oder -trifluoracetat als Oxydationsmittel. Als Lösungsmittel eignen sich N-Methyl-pyrrolidon, Triäthylamin, Acetonitril und andere. Nach ca. 4 h ist die Umsetzung beendet und man erhält z. B. o-Chlorphenyl-phenylacetylen mit Silberbenzoat in guter Ausbeute. m-Chlorphenyl-phenylacetylen kann in 80%, Diphenyl-acetylen in 85% und Di-p-methoxyphenyl-acetylen ebenfalls in 85% Ausbeute erhalten werden, wenn man Silber-trifluoracetat als Oxydationsmittel verwendet⁹⁵). Die von Diketonen ausgehende Methode ist auch bei der Darstellung cyclischer Acetylene z. T. mit gutem Erfolg anwendbar. Versuche zur Herstellung solcher Acetylene auf anderem Wege waren ohne Erfolg oder ergaben nur oder auch cyclische Allene^{86, 88}) oder lieferten mit wenigen Ausnahmen, z. B. ¹¹), nur schlechte Ausbeuten und nicht reine Substanzen^{10, 88, 97}). Das Cyclodecin ist nach dieser Methode mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol in Gegenwart von äthanolischem Kalium-hydroxyd und wasserfreiem Natriumsulfat in ca. 36% Ausbeute aus Sebacil erhältlich⁸⁸). Als Ausgangsprodukt kann Sebacinsäure dienen, die in Sebacoïn und letzteres mit Chromtrioxyd in Sebacil überführbar ist. Cyclododecin entsteht in gleicher Weise aus dem Dihydrazon des entsprechenden 1,2-Diketons⁹⁶).



4. Verschiedene Methoden

Einige andere Methoden der Erzeugung einer Acetylen-Bindung lassen sich nicht in die bisher genannten Gruppen einordnen.

Tolan entsteht mit 20% Ausbeute durch Abspaltung von Kohlenoxyd bei 130–140°C aus Diphenyl-cyclopropenon⁹⁸).

⁹³) A. T. Babajan, G. M. Mkryan u. S. L. Mndshojan, J. allg. Chem. (russ.) 27, 604 [1957]; Chem. Abstr. 51, 16278 [1957].

⁹⁴) A. T. Babajan u. A. A. Grigorjan, J. allg. Chem. (russ.) 26, 1945 [1956]; Chem. Abstr. 51, 4940 [1957].

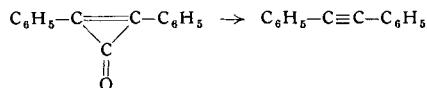
⁹⁵) M. S. Newman u. D. E. Reid, J. org. Chemistry 23, 665 [1958].

⁹⁶) V. Prelog u. M. Speck, Helv. chim. Acta 38, 1786 [1955].

⁹⁷) N. A. Dommin, J. allg. Chem. (russ.) 8, 851 [1938]; Chem. Abstr. 33, 1282 [1939].

⁹⁸) R. Breslow, R. Haynie u. J. Mirra, J. Amer. chem. Soc. 81, 247 [1959].

das aus Phenyl-dichlor-methan und 1-Phenyl-2,2-dimethoxy-äthen (Phenyl-ketenacetal) erhältlich ist.

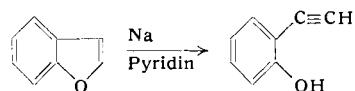


Äthylmercapto-acetylen kann aus 1,2-Bis-(äthylmercapto)-äthen durch Umsetzung mit 2 Mol Butyl-lithium in Äther hergestellt werden. Dabei entsteht Lithiummethylmercaptid und die Lithium-Verbindung des Äthylmercapto-acetylyns, die nach Zersetzung mit Wasser in 47% Ausbeute Äthylmercapto-acetylen und Äthylmercaptan liefern⁹⁹).



Analog erhält man in 60–80% Ausbeute aus cis- und trans-1,2-Bis-(phenylmercapto)-äthen in Äther bei 0 °C nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h und anschließendem Zersetzen mit Wasser Phenylmercapto-acetylen¹⁰⁰).

Eine formal als Isomerisierung aufzufassende Umwandlung von Cumaron mit Natriummetall in Gegenwart von Pyridin liefert o-Hydroxyphenyl-acetylen¹⁰¹). Hingegen



wird Phenyl-acetylen mit 30–40% Ausbeute erhalten, wenn das Schwefel-Analoge, das Thionaphthen, mit Natrium bei 150–180 °C unter Ausschluß von Sauerstoff behandelt wird¹⁰²). Statt Thionaphthen können im Phenyl-Kern substituierte Thionaphthene als Ausgangsmaterial dienen. Butatrien-(1,2,3) wandelt sich mit Jod in Äthanol in 1,4-Dijodbutin-(2) um, das mit Kaliumjodid in Aceton zum 2,3-Dijod-butadien-(1,3) isomerisiert werden kann¹⁰³).

5. Durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen oder anderen Verbindungen

Die Möglichkeit, pyrolytisch Acetylen-Verbindungen zu erhalten, ist auf die Anfangsglieder beschränkt. Bekannt sind die großtechnischen Verfahren, von denen nur das Wesentliche dargelegt sei.

Thermodynamisch ist die Erzeugung der Dreifachbindung auf diese Weise darin begründet, daß die freie Energie der Bildung aus den Elementen beim Acetylen mit zunehmender Temperatur abnimmt, während die vor allem in Frage kommenden Paraffine oder Olefine eine mit der Temperatur steigende Freie-Energie-Kurve aufweisen^{104, 105}). Bei höheren Temperaturen kehren sich also die Stabilitätsverhältnisse um. So ist Methan oberhalb 1600 °K thermodynamisch weniger stabil als Acetylen; beim Äthan und Acetylen schneiden sich die Temperatur-Funktionen der freien Energie bei ca. 1300 °K, bei Propan und Acetylen bei etwa 1220 °K. Die Verfahren zur großtechnischen Erzeugung von Acetylen durch Hochtemperaturcrackung unterscheiden sich vor allem darin, wie die hohe Temperatur erzeugt wird, und in der Wahl der Ausgangsstoffe.

Beim Lichtbogen-Verfahren^{104, 106}) werden aus Methan, Äthan, Propan und anderen Kohlenwasserstoffen mit-

⁹⁹) H. C. Vogler u. J. F. Arens, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. Ser. B 60, 43; Chem. Zbl. 1959, 11530.

¹⁰⁰) W. E. Parham u. P. L. Straight, J. Amer. chem. Soc. 78, 4783 [1956].

¹⁰¹) Y. Odaira, Bull. chem. Soc. Japan 29, 470 [1956].

¹⁰²) H. Wille u. P. Beekmann, DBP. 923251 v. 19. 9. 1952/1. 7. 1954/23. 12. 1954, Gesellschaft f. Teerverwertung mbH.

¹⁰³) F. Wille, K. Dirr u. H. Kerber, Liebigs Ann. Chem. 591, 177 [1955].

¹⁰⁴) P. Baumann, Chemie-Ing.-Techn. 20, 257 [1948].

¹⁰⁵) E. D. Bergmann: Acetylenic Chemistry, Interscience Publ., Inc. New York 1948.

¹⁰⁶) F. Zobel, Chemie-Ing.-Techn. 20, 260 [1948].

tels eines elektrisch erzeugten Flammbogens, der mit Gleichstrom zwischen zwei Elektroden unter 8000 bis 10000 Volt und 800 Ampère brennt, vor allem Acetylen, Äthylen, Propylen und Wasserstoff erhalten. Eine Modifikation besteht darin, daß in den Flammbogen eingespeister Wasserstoff angeregte Wasserstoff-Atome bildet, die mit dem Kohlenwasserstoff unter besonders hoher Acetylen-Ausbeute (bis zu 85%) reagieren¹⁰⁷⁾. Beim *Sachsse*-Verfahren^{108, 109)} wird ein Teil der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbrannt (1100 bis 1500 °C) und liefert so die Energie für die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe. Ähnlich arbeitet das Hoechster Pyrolyse-Verfahren, bei dem der Wärmebedarf durch Verbrennung von bei der Aufarbeitung anfallenden Restgasen mit Sauerstoff gedeckt wird¹¹⁰⁾. Ein Verfahren zur Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe bei Unterdruck beruht darauf, daß kleine Kohlestäbe als Hilfselektroden, die abwechselnd mit einer Wechselstromquelle verbunden sind, verwendet werden. Dabei bilden sich Lichtbögen geringer Länge und kurzer Brenndauer. Das bei anderen Pyrolyse-Verfahren zur Herstellung von Acetylen-Kohlenwasserstoffen notwendige zusätzliche Abschrecken erübrigts hier, die Rußbildung ist gering¹¹¹⁾. Ferner ist ein Verfahren zur thermischen Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe (z. B. Dieselöl) geschützt, bei dem die zum Spalten notwendige Wärme in den zu spaltenden Kohlenwasserstoffen durch Verbrennen eines Teils der Kohlenwasserstoffe an deren Oberfläche mit Sauerstoff oder sauerstoff-haltigen Gasen erzeugt wird¹¹²⁾. Auch hier ist das zusätzliche Abschrecken auf niedrigere Temperatur nicht erforderlich, weil dies bereits an der Flüssigkeitsoberfläche geschieht.

Bei einer anderen Arbeitsweise werden Methan, Propan und flüssige Kohlenwasserstoffe in einem Crackofen (bei 1300 °C) im Vakuum und in mit Dampf verdünntem Zustand in Acetylen überführt¹¹³⁾. Ein ähnliches Crack-Verfahren¹¹⁴⁾ erzeugt in einer ersten Stufe aus Erdöl in Gegenwart von Katalysatoren ein Olefin-Gemisch, das in einer zweiten Stufe in Verdünnung mit einem inertem Gas bei 1000 bis 1200 °C zu Acetylen gespalten wird.

Ein neueres Verfahren mit partieller Verbrennung gleicht dem *Sachsse*-Verfahren, jedoch werden gegenüber dem letzteren verminderter Druck und geringere Sauerstoff-Mengen angewendet¹¹⁵⁾. Man erhält relativ hohe Acetylen-Ausbeuten (45–50%). Geht man von Methan aus, so arbeitet man vorteilhaft mit Katalysatoren. Man kann die notwendige hohe Temperatur dadurch aufbringen, daß Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannt wird¹¹⁶⁾. Ein abgewandeltes Verfahren benutzt Erdgas als Brennstoff, das mit Luft oder

Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf in einer Reaktionskammer verbrannt wird. Die heißen Verbrennungsgase werden in eine Düse geleitet, in der sie mit dem umzusetzenden Gas gemischt werden und ihm die erforderliche Wärmemenge zuführen¹¹⁷⁾. Ferner wurde ein Verfahren geschützt, das sich geschmolzenen Eisens bei 1650–1930 °C bedient und bevorzugt Methan verwendet. Der Kohlenwasserstoff wird in oder über das geschmolzene Eisen geleitet¹¹⁸⁾.

Es ist zu erwarten, daß bei all diesen Pyrolyse-Verfahren neben viel Wasserstoff und Äthylen u. a. gleichzeitig höhere Acetylene anfallen. So entstehen beim Lichtbogen-Verfahren der Chem. Werke Hüls A.G. z. B. Methyl-acetylen, Allen, Vinylacetylen, Diacetylen, Triacetylen und Phenylacetylen neben thermodynamisch ebenfalls begünstigten anderen Produkten, z. B. Benzol, Styrol, Naphthalin und anderen Aromaten^{53, 106)}. Diese Nebenprodukte werden durch Ölwasche oder Tiefkühlung abgetrennt.

Methyl-acetylen läßt sich zusammen mit Allen aus Isobutylen und tert. Butylalkohol bei 800–1050 °C gewinnen^{119, 120)}. Dabei liegt das Ausbeutemaximum bei ca. 30% Umsatz. Man wendet Dampf an in Mengen von 50 bis 90 Mol-%. Ferner wird ein Verfahren geschützt, bei dem Propylen mit Wasserdampf bei 800–1100 °C Methyl-acetylen und Allen liefert¹²¹⁾. Dichlor-propan oder Chlor-propen kann durch thermische Zersetzung bei 920–1050 °C, am besten mit inerten Gasen, wie Stickstoff, Kohlendioxyd, Methan oder Wasserdampf, in Methyl-acetylen übergeführt werden. Dabei erhält man bis zu 58% Ausbeute an Methyl-acetylen neben 12,7% Allen¹²²⁾. Durch Zersetzung von Itaconsäure-anhydrid bei 900 °C und 3–4 Torr entsteht Methyl-acetylen neben viel Allen¹²³⁾. Durch thermische Behandlung von Citraconsäure-anhydrid bei 750 °C und 50 Torr wird ebenfalls Methyl-acetylen erhalten¹²³⁾.

Über die Lage des Gleichgewichtes zwischen Propin und Allen im Temperaturbereich von 100 bis 370 °C zeigten neuere Versuche, daß sich mit allen verwendeten Katalysatoren ein nur von der Temperatur abhängiges Isomerisierungsgleichgewicht einstellt. Bei 400 °K hat die Gleichgewichtskonstante K_p den Wert 0,172, bei 600 °K 0,242¹²⁴⁾.

Butin-(2) entsteht als Nebenprodukt bei der großtechnischen Dehydrierung von Butan zu Butadien-(1,3) bei 600 °C nach dem Houdry-Verfahren. Es läßt sich aus den Rückständen der Butadien-Destillation isolieren¹²⁵⁾.

Fluoracetylen erhält man durch Pyrolyse von Mono-fluormaleinsäure-anhydrid bei 650 °C und 5–7 Torr in fast quantitativer Ausbeute^{125a)}.

Im Temperaturbereich der genannten Pyrolysereaktionen sind die freien Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff gegenüber Acetylen und dessen Homologen thermodynamisch noch wesentlich stabiler. Zur Herstellung der Acetylen-Kohlenwasserstoffe sind daher kurze Verweil-

¹⁰⁷⁾ Chem. Engng. News 35, Nr. 24, 76 [1957]; Amer. Pat. 2679540; 2679541; 2679542 und 2679543; Union Oil Comp. of California; C. 1955, 6847, 6130, 8027.

¹⁰⁸⁾ H. *Sachsse*, Chemie-Ing.-Techn. 26, 245 [1954]; Petroleum Refiner 33, Nr. 11, 120 [1953]; H. *Sachsse*, T. *Kosbahn* u. E. *Lehrer*, Amer. Pat. 2664450 v. 18. 5. 1950/29. 12. 1953; E. *Bartholomé*, Chemie-Ing.-Techn. 26, 253 [1954]; Franz, Pat. 1120315 v. 4. 3. 1955/4. 7. 1956 Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik.

¹⁰⁹⁾ S. A. *Miller* u. J. A. *Tebboth*, Chem. Age 78, 291 [1957]; J. B. *Borgard* u. R. H. *Dodd*, Chem. Engng. Progr. 50, Nr. 7, 372 [1954]; Chem. Engng. News 35, Nr. 38, 76 [1957].

¹¹⁰⁾ K. *Winnacker*, Kunststoffe 47, 402 [1957].

¹¹¹⁾ H. *Kroepelin*, H. *Kadelbach*, H. *Kopsch* u. E. *Winter*, Chemie-Ing.-Techn. 28, 703 [1956]; H. *Kroepelin*, DBP. 960657 v. 26. 9. 1953/28. 3. 1957, Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Roessler; C. 1958, 2320.

¹¹²⁾ A. *Schmidt*, H. *Schmidt* u. W. *Jahnert*, DBP. 1052978 v. 27. 8. 1959/19. 3. 1959, Chem. Werke Hüls A.G.

¹¹³⁾ G. H. *Bixler* u. C. W. *Coberty*, Ind. Engng. Chem. 45, 2596 [1953]; dort auch Hinweis auf Pat.-Lit.

¹¹⁴⁾ S. *Tsutsumi*, DBP. 1027197 v. 14. 1. 1955/1. 4. 1958/4. 9. 1958, Kurashiki Rayon Co. Ltd.

¹¹⁵⁾ S. *Tsutsumi*, Petroleum Refiner 37, Nr. 3, 169 [1958].

¹¹⁶⁾ Engl. Pat. 763561; Franz. Pat. 724476; Oil Gas J. 56, Nr. 22, 125 [1958].

¹¹⁷⁾ G. A. *Akin*, T. F. *Reid* u. R. J. *Schrader*, Chem. Engng. Progr. 54, Nr. 1, 41 [1958].

¹¹⁸⁾ V. C. *Williams* u. H. *Jahnes*, Amer. Pat. 2768223 v. 19. 6. 1952/23. 10. 1956, General Aniline u. Film Corp.

¹¹⁹⁾ J. *Happel* u. C. J. *Marsel*, Amer. Pat. 2763703 v. 29. 9. 1952/18. 9. 1956 u. Amer. Pat. 2752405 v. 10. 12. 1952/26. 6. 1956.

¹²⁰⁾ F. O. *Rice*, Amer. Pat. 2429566; Chem. Abstr. 42, 749 [1948].

¹²¹⁾ M. J. *Hogsed*, DAS 1062694 v. 7. 3. 1958/6. 8. 1959, Du Pont de Nemours Co.

¹²²⁾ A. W. C. *Taylor*, D. G. *Jones* u. M. L. *Allan*, Engl. Pat. 681805 v. 29. 10. 1952, Imp. Chem. Ind. Ltd.; Chem. Abstr. 48, 1405 [1954].

¹²³⁾ F. O. *Rice* u. M. T. *Murphy*, J. Amer. chem. Soc. 64, 896 [1942].

¹²⁴⁾ J. F. *Cordes* u. H. *Günzler*, Chem. Ber. 92, 1055 [1959]; vgl. M. L. *Allan*, DBP. 869061, Engl. Pat. 670992, Amer. Pat. 2594706; C. 1954, 2708.

¹²⁵⁾ Unveröffentlicht, Buna-Werke Hüls GmbH.

^{125a)} W. J. *Middleton* u. W. H. *Sharkey*, J. Amer. chem. Soc. 81, 803 [1959].

zeiten und rasche Abkühlung¹²⁶⁾ der Reaktionsgemische unter 200 °C erforderlich. So soll bei der Herstellung von Acetylen nach dem Lichtbogen-Verfahren eine Verweilzeit von 0,001 sec, bei der Herstellung des Propins aus Isobutylen oder tert. Butanol eine Verweilzeit von 0,01 bis maximal 10 sec nicht überschritten werden.

6. Präparative Vorschriften

Diacetylen¹⁵⁾

Zu einer auf 75 °C erhitzten Mischung aus 123 g 1,4-Dichlorbutin-(2) und 100 bis 500 g Äthylalkohol läßt man 570 g 40-proz. wäßrige Natronlauge tropfen. Das entstehende Diacetylen entweicht gasförmig. Es wird zunächst mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann mit Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute beträgt 79,3 %.

Phenyl-acetylen¹²⁷⁾

Zu einer Mischung aus 200 ml Chloroform und 312 g Styrol werden unter Kühlung und Rühren in 2 h 410 g Brom getropft. Dann wird eine halbe Stunde bei 30 °C gerührt. Man destilliert das Chloroform ab und erhält nach Trocknen an der Luft rein weißes Styrol-dibromid. Ausbeute: 653 g, Fp = 73 °C.

240 g Kaliumhydroxyd werden in 240 ml Methanol unter Rückfluß erhitzt und dazu unter Rühren im Verlauf von 1,5 h 264 g Styrol-dibromid in kleinen Anteilen gegeben. Nach 1/2 h Kochen unter Rückfluß wird abgekühlt, mit 400 ml Wasser versetzt, die sich abscheidende Ölenschicht abgetrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 10 Torr erhält man bis 100 °C ca. 75 g eines Öles, das beim Redestillieren bei Normaldruck zwischen 141 bis 143 °C 67 g (66 %) Phenyl-acetylen liefert.

5-Hydroxy-pentin-(1)²⁷⁾

242 g Tetrahydro-furfurylchlorid werden in 25 min unter Rühren in eine Suspension von Natriumamid (aus 161 g Natrium) in 3500 ml flüssigen Ammoniak getropft. Nach 16 h Rühren gibt man allmählich 350 g trockenes Ammoniumchlorid hinzu, läßt den größten Teil des Ammoniaks verdampfen und extrahiert das Reaktionsprodukt mit Äther. Nach Entfernen des Äthers wird unter Vakuum destilliert. Man erhält 142 g (entspr. 85 % Ausbeute) 5-Hydroxy-pentin-(1) Kp₁₈ = 64–65 °C, n_D²⁰ = 1,4451. Nach Reinigung über das Silbersalz: Kp₇₇ = 77 °C, n_D²⁵ = 1,4464.

o-Chlorphenyl-propiolsäure⁴¹⁾

Zu einer Lösung von 400 g o-Chlorzimtsäure-äthylester in 500 ml Methylenechlorid werden 305 g Brom getropft. Die Addition verläuft nach einer Induktionsperiode so stürmisch, daß gekühlt werden muß. Man entfernt das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Brom unter verminderter Druck, gibt Benzol zu und destilliert mit diesem während 5 min eventuell vorhandene geringe Mengen Wasser ab. Zu 163 g des erhaltenen trockenen Esters in 200 ml Benzol fügt man 22 g Natriumhydrid und anschließend unter dauerndem Rühren 3 ml Äthanol. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung, so daß anfangs Kühlung erforderlich ist. Nach Verlauf einer Stunde wird eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt; nach dieser Zeit findet praktisch keine Wasserstoff-Entwicklung mehr statt. Die Reaktionsmischung wird in Wasser eingetragen und in eine saure und neutrale Fraktion getrennt. Aus der sauren Fraktion werden 6,4 g (8 % Ausbeute) o-Chlorphenyl-propiolsäure erhalten. Die Destillation der neutralen Fraktion liefert 82,2 g (89,5 % Ausbeute) rohen o-Chlorphenyl-propiol-

¹²⁶⁾ E. Bartholomé, E. Lehrer u. F. W. Schierwater, DBP. 1056845 v. 3. 8. 1957/5. 3. 1959/6. 8. 1959, Badische Anilin- u. Soda-Fabrik A.G.; E. L. Jones, Amer. Pat. 2672488 v. 5. 5. 1949/16. 3. 1954, Phillips Petroleum Co.

¹²⁷⁾ Laboratoriumsvorschrift, Chem. Werke Hüls A.G.

säure-äthylester, Kp_{1–2} = 110–117 °C, n_D²⁰ = 1,5590–1,5580. Der trockene Ester wird mit einem kleinen Überschuß einer 20-proz. Natriumhydroxyd-Lösung, die etwas Alkohol enthält, verseift. Die alkalische Lösung extrahiert man mit Äther um Neutralteile zu entfernen und säuert langsam mit Salzsäure an. Dabei fällt zuerst eine geringe Menge o-Chlorzimtsäure aus, die abgeschieden wird. Anschließend wird die o-Chlorphenyl-propiolsäure ausgefällt, die man über das Kaliumsalz (erhalten mit heißer 3-proz. alkoholischer Kaliumhydroxyd-Lösung und nachfolgendem Ausfällen durch Abkühlen der Lösung) reinigt. Die freie Säure kann aus Benzol umkristallisiert werden; Fp = 132,7–133,8 °C. Gesamtausbeute 54 % (bez. auf o-Chlorzimtsäure-äthylester).

Phenyl-acetylen⁸⁰⁾

Eine Mischung von 0,05 Mol (6,9 g) o-Chlorstyrol vom Kp = 79–81 °C und 0,1 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ml Äther erwärmt sich bald bis zum Sieden des Lösungsmittels, wobei sich ein Niederschlag von Lithiumchlorid absetzt. Nach dem Erkalten läßt man noch 15 min stehen und hydrolysiert die Lösung (52 % LiOH zurück). Die Fraktionierung der Ätherschichten liefert: 3,6 g Phenyl-acetylen, Kp = 141–143 °C (70 % Ausbeute) und 0,6 g Chlorstyrol.

Trifluormethyl-acetylen⁸⁾

12,7 g 1,2-Dibrom-3,3,3-trifluorpropen werden mit 20 g Zinkstaub und 200 ml absolutem Alkohol 6 h unter einem Rückflußkühler, der auf –40 °C gehalten wird, behandelt. Nach dieser Zeit ist der Umsatz vollständig. Man erhält 4,5 g (96 % Ausbeute) Trifluormethyl-acetylen (Kp = –48 bis –46 °C⁹).

Polyfluor-butin-(2)⁹¹⁾

1,98 g 2,3-Dibrom-1,1,1,4,4-hexafluor-buten-(2) werden mit 20 g Zinkstaub und 60 ml absolutem Alkohol unter kräftigem Rühren und Rückfluß 4 h behandelt. Man erhält 0,90 g (90 % Ausbeute) 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-butin-(2), Kp = –24 °C.

Cyclododecin⁹⁶⁾

Zu einem Gemisch von 41,1 g Quecksilber(II)-oxyd, 50 g Natriumsulfat, 2,1 g Kaliumhydroxyd und 220 ml Toluol in einem Dreihalskolben mit Rührer und Wasserabscheider gibt man portionsweise unter starkem Rühren bei 140 °C Badtemperatur 21,25 g Cyclododecandion-(1,2)-bishydrizon. Nach zweistündigem Erhitzen filtriert man von den festen Anteilen ab und gießt das Filtrat auf eine Säule aus 200 g Aluminiumoxyd (Aktivität I-II). Mit Pentan wird reines Cyclododecin eluiert, das bei 106–109 °C (11 Torr) siedet.

Phenylmercapto-acetylen¹⁰⁰⁾

Man bereitet eine Lösung von n-Butyl-lithium (hergestellt aus 1,65 g Lithium-Spänen und 14,10 g n-Butylbromid nach H. Gilman und J. W. Morton, Jr.¹²⁸⁾) in 55 ml Äther und tropft eine Lösung von ca. 2 g cis-1,2-Bis-(phenylmercapto)-äthylen¹²⁹⁾ in 5 ml Äther hinzu. Nach Kühlung der Reaktionsmischung auf –10 bis –15 °C wird der restliche Teil cis-1,2-Bis-(phenylmercapto)-äthylen (Gesamtmenge 14,03 g) tropfenweise unter dauerndem Rühren zugegeben, die so erhaltene Reaktionsmischung 2 h bei –10 °C gerührt, dann auf 0 °C erwärmt und tropfenweise mit 40 ml Wasser versetzt.

Die Mischung erwärmt man auf Raumtemperatur und röhrt weitere 2 h und anschließend 30 min bei Rückflußtemperatur. Nach Abkühlen trennt man die beiden Schichten. Die Äther-Schicht wird über Natriumsulfat getrocknet, konzentriert und der orangegelbe Rückstand (9,37 g) destilliert. Man erhält 4,63 g Phenylmercapto-acetylen (60 % Ausbeute) Kp = 78–79 °C, n_D²⁵ = 1,5938.

Eingegangen am 28. Dezember 1959 [A 21]

¹²⁸⁾ Organic Reactions 6, 285 [1954].

¹²⁹⁾ W. E. Truce u. R. J. McManime, J. Amer. chem. Soc. 76, 695 [1954].