

Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds

Von WALTER REPPE

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

Herr Direktor Dr. W. REPPE sprach am 11. und 12. Juli vor der Basler Chemischen Gesellschaft über «Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und des Kohlenoxyds», am 13. Juli vor der Chemischen Gesellschaft Zürich über «Synthesen mit Acetylen unter Druck» und am 14. bzw. 15. Juli 1949 im Rahmen der ROBERT-GNEHM-Vorträge der ETH über «Neue Chemie des Kohlenmonoxyds» und «Die Katalysatoren in der Chemie des Acetylens und des Kohlenmonoxyds». Der wesentliche Inhalt dieser Vorträge ist in der *Experientia* 5, 93—110 (1949) unter dem Titel «Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds» erschienen. Eine ausführliche Darstellung der in diesen Gebieten skizzierten Arbeiten erfolgt laufend in «Liebig's Annalen der Chemie». Mit Erlaubnis des Verfassers und der Redaktion der *Experientia* bringen wir im nachstehenden eine etwas gekürzte Fassung dieses Artikels und wir danken dem Herrn Verfasser und der Redaktion der *Experientia* für das Entgegenkommen verbindlichst, ebenso dem Verlag Birkhäuser, Basel, der uns die Klischees der Tabellen II, III und IV und die vier Formelbilder des Cyclooctatetraens, die schon in *Experientia* V/3 (1949) erschienen waren, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hat. Bezüglich der Literaturhinweise sei auf den Artikel in der *Experientia* verwiesen. Wir hoffen, später über den apparativen und technischen Teil der Ausführungen von Herrn Direktor Dr. REPPE berichten zu können.

Redaktion

Einleitung

In den Jahren 1928—1944 hat der Verfasser gemeinsam mit einer größeren Anzahl von Mitarbeitern neue und wesentliche Fortschritte auf dem Gebiete des Acetylens und Kohlenoxyds erzielen können, über die im folgenden eine kurze Übersicht gegeben wird. Im Zuge dieser Untersuchungen entstanden vier große Arbeitsgebiete, die wir

Vinylierung,
 Äthinylierung,
 Zyklisierung (zyklisierende Polymerisation)
 und
 Carbonylierung
 benannt haben.

Die charakteristischen Hauptmerkmale fast aller hierbei neu aufgefundenen Reaktionen sind

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

Mit der Anwendung dieser Maßnahmen wurden neue Wege beschritten, die nach den bisherigen Anschauungen über die Gefährlichkeit unter Druck stehenden Acetylens und den explosionsartigen Zerfall der Schwermetallacetylide sowie in Anbetracht der bekannten Kontaktgiftwirkung der Metallcarbonyle als ungangbar erschienen. In allen Ländern bestanden zudem gesetzliche Vorschriften für die Handhabung komprimierten Acetylens (Acetylen-Druckentwickler und Dissous-Gas), die damit zum Teil auch chemische Umsetzungen unter Verbot stellten. Auf alle Fälle waren nach den bisherigen Kenntnissen derartige Versuche als ein außerordentliches Risiko zu betrachten. Es ergab sich deshalb die Notwendigkeit, mit allen überlieferten Anschauungen zu brechen, zunächst einmal den Acetylenzerfall unter Berücksichtigung der verschiedensten Versuchsbedingungen von Grund auf zu studieren und geeignete Sicherheitsmaßnahmen zu ermitteln, die ein gefahrloses Arbeiten auch im großtechnischen Maßstab ermöglichten.

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

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

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

Mit «Äthinylierung» werden Reaktionen des Acetylens oder seiner Monosubstitutionsprodukte mit

Aldehyden oder Ketonen, Aminen und Alkylolaminen bezeichnet, bei denen Acetylen unter Erhaltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffskelett des Reaktionspartners herantritt, wobei die Reaktionen beim Acetylen selbst einseitig oder auch doppelseitig erfolgen kann.

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

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

Vinylierung


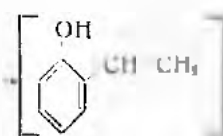
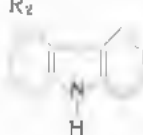
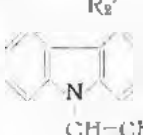
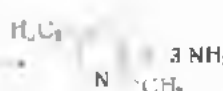
Die hauptsächlichsten Vinylierungsreaktionen sind aus den schematischen Gleichungen der Tab. I ersichtlich.

Bei Versuchen, in die monomeren Kunststoffvorprodukte (Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, Acrylester, Acrylnitril usw.) auch die Vinyläther, die hinsichtlich der Umversehbarkeit ihrer Polymeren besondere Vorteile versprochen, mit einzu beziehen, wurde zunächst entgegen allen Erwartungen und Literaturangaben gefunden, daß sich Vinylchlorid mit Alkoholaten bzw. mit Ätzalkalien in alkoholischer Lösung in geschlossenen Gefäß bei 80—100°C mit einer Ausbeute von über 90% des Tetrahydrofurans zu Vinyläther und Alkalichlorid umsetzen läßt:

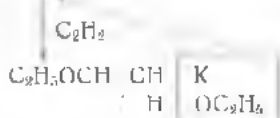


Die Reaktion ist unter Verwendung der doppelten Alkalimenge auch mit dem einfacher zu handhabenden Äthylenchlorid bzw. Äthylidenchlorid mit gleich gutem Erfolg durchführbar. Auf Grund hierbei gemachter Beobachtungen zeigte es sich, daß sich unter dem katalytischen Einfluß von KOH oder NaOH bei Temperaturen von 150—180°C Vinyläther glatt und praktisch quantitativ unmittelbar aus Al-

Tabelle I
Übersicht über die Vinylierungsreaktionen

$ROH(SH)$	$HC=CH$	\xrightarrow{KOH}	$CH_2=CH$	$OR(SR)$	(Ia) (Ic) (Ib)
	$HC=CH$	$\xrightarrow{Zn-oder Cd-Kat.}$			(IIa)
$RCOCH_3$	$+ HC=CH$	$\xrightarrow{Zn-oder Cd-Verbindung}$	$RCOOCH_2$	$CH_2 (C > 4)$	(III)
$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} NH \\ \\ CH=CH \end{matrix} \right.$	$\xrightarrow{Zn-oder Cd-Verbindung}$	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} N \\ \\ CH=CH_2 \end{matrix} \right.$			(IVa)
	$HC=CH$	\xrightarrow{K}			(IVb)
$4 HC=CH + 4 NH_3$	\rightarrow	$\left[4 CH_2=CH-NH_2 \right]$	$\xrightarrow{H_2C_4}$		(V)
$RCOONH_2$	$+ HC=CH$	\xrightarrow{K}	$CH_2=CH-NH-COR$		(VIa)
$\begin{matrix} C \\ \\ N \\ \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O \\ \\ HC=CH \end{matrix} \right.$	\xrightarrow{K}	$\begin{matrix} C \\ \\ N \\ \\ CH=CH_2 \end{matrix}$			(VIb)
$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H \\ \\ N \end{matrix} \right.$	$+ HC=CH$	$\xrightarrow{ohne Kat.}$	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} N \\ \\ CH=CH_2 \end{matrix} \right.$	OH	(VII)

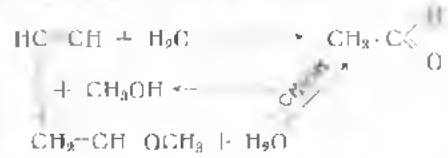
kolien und Acetylen gewinnen lassen. Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt für eine Acetylen-Druckchemie, die zu den oben genannten vier Arbeitsgebieten führte. Ihre Ausweitung läßt sich heute noch nicht absehen. Die hohe Reaktionstemperatur der «Vinylierung» bedingt im Falle solcher Alkohole oder Vinyläther, deren Siedepunkte unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, ein Arbeiten mit Acetylen unter Druck, der z. B. beim Methanol 20 atü, beim Äthanol etwa 10 atü und beim Butanol etwa 3 atü beträgt. Liegen die Siedepunkte der Alkohole oder der zu vinylierenden Hydroxyverbindungen (siehe unten) bei oder oberhalb der Reaktionstemperatur, so wird zweckmäßigerweise ohne Anwendung von Druck gearbeitet. Man kann auch die Vinylierung niedriger Alkohole durch Verwendung erhöhter Alkalikonzentrationen und damit bedingter Siedepunkterhöhung ohne Anwendung von Druck durchführen. Der «Vinylierung», die wahrscheinlich, z. B. im Falle des Äthanol, gemäß dem folgenden Formelbild verläuft,



lassen sich sämtliche primären Alkohole vom Methanol aufwärts bis zu den Montanalkoholen unterwerfen sowie sekundäre und tertiäre Alkohole aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Charakters. Desgleichen sind der Reaktion aromatische Oxyverbindungen, wie Phenole, Naphtole usw., zugänglich, ferner hydroaromatische Oxyverbindungen, wie Cyclohexanole und Decalole, Terpenalkohole, Hydroabietinol und schließlich freie Hydroxylgruppen tragende, teilweise verätherte oder acetalisierte Kohlehydrate. Die «Vinylierungsreaktion», die mit einigen Ausnahmen ganz allgemein auf organische Oxyverbindungen anwendbar ist, bietet ein bequemes Mittel, durch Anlagerung von Acetylen eine sehr große Zahl energieheladener und somit polymerisationsfähiger Stoffe herzustellen. Bisher wurden etwa 200 der verschiedenen Vinyläther hergestellt, davon etwa 15 in technischem oder großtechnischem Maßstab in Druckräumen bei kontinuierlicher Arbeitsweise.

Die Vinyläther sind einer Reihe bemerkenswerter Reaktionen zugänglich. Durch katalytische Hydrierung lassen sie sich leicht in sonst schwer herstellbare gemischte Äther mit einer Äthylgruppe überführen. Mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Acetaldehydacetate beliebiger Art, wobei auch gemischte Acetale erhältlich sind. Ferner addieren sie leicht Halogenwasserstoff und organische Säuren unter Bildung von α -Halogenäthern und Alkoxy- bzw. Aryloxyäthylidenestern. Technisch wichtig ist ihre leichte, quantitativ verlaufende Spaltbarkeit

durch bereits sehr verdünnte Säuren, wodurch eine neue Acetaldehydsynthese ohne Verwendung von Quecksilber gegeben ist, die trotz des scheinbaren Umweges gegenüber dem Quecksilberverfahren wesentliche technische Vorteile bietet:

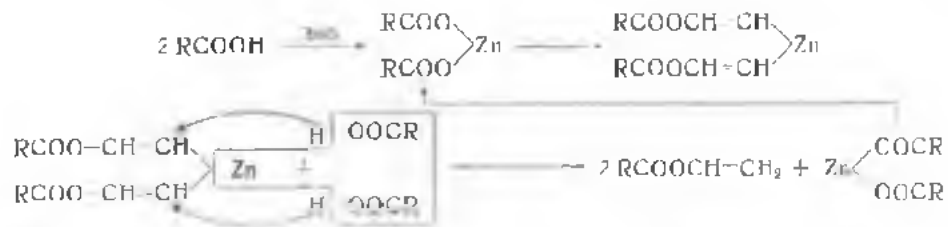


Die technisch bedeutendste Reaktion der Vinyläther ist ihre leichte Polymerisationsfähigkeit, die unter dem Einfluß sauer wirkender Katalysatoren, wie $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3 , BF_3 -Ätherat, $BF_3 \cdot H_2O$ usw., spontan eintritt. Die Polymerisate sind je nach Wahl des Ausgangsmaterials und der Polymerisationsbedingungen (Block-, Emulsions- und Lösungspolymerisation, Polymerisationstemperatur, Menge und Art des Katalysators, Mischpolymerisation usw.) nieder- bis hochviskose Öle, kautschuk- oder wachsartige bis feste oder spröde Massen. In Emulsion können die Vinyläther in Mischung mit anderen Komponenten (z. B. Acrylester, Vinylchlorid) auch oxydativ mit Peroxyden oder Persulfaten polymerisiert werden. In den Mischpolymerisaten spielen die Vinyläther die Rolle von im Polymerisat fest verankerten, nicht flüchtigen Weichmachern. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Vinylätherpolymerisate finden Verwendung als Klebstoffe, Leime, Heft- und Verbandpflaster, Lackrohstoffe, Textilhilfsmittel, Lederimprägnier- und -pflegemittel, für Kunstleder- und Wachtuchherstellung. Stockpunktsenkniedriger für Mineralöle usw. Sie sind unter den verschiedensten Bezeichnungen im Handel, als Igevine, Casale, Lutnale usw.

Bei der Vinylierung von Phenolen, Naphtolen usw. unter Verwendung organischer Zn- oder Cd-Verbindungen (z. B. der Naphtenate) tritt das Acetylen in den Kern ein unter Bildung von Oxystyrolen, die bereits während des Herstellungsprozesses der Polymerisation anheimfallen (II b)¹. Das Verfahren wird in flüssiger Phase bei Temperaturen von 150 bis 200 °C und Drucken von 10–20 atü durchgeführt. Die Polyoxystyrole finden als Kunstharze, Preßmassen, Bunahilfsprodukte (Koresin) usw. Verwendung.

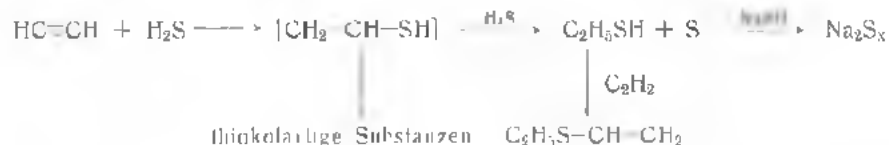
Beim Einsatz der gleichen oder ähnlicher Katalysatoren gelingt es leicht, auch höhere Fettsäuren in ihre Vinylester überzuführen. Z. B. sind u. a. die Vinylester der Öl-, Stearin-, Benzoesäure sowie der technischen Gemische der Montansäuren und der Tallölfettsäuren (III) auf diese Weise leicht herstellbar. Der Reaktionsverlauf kann gemäß folgender Formel angenommen werden:

¹ Beim Arbeiten in der Gasphase werden mit Zn- und Cd-Salzen keine katzartigen Produkte erhalten.

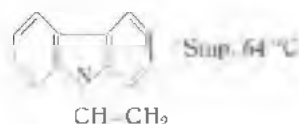


Mit der Vinylierungsmöglichkeit der Carbonsäuren mit $C > 4$ ist wiederum eine weitere Gruppe polymerisationsfreudiger monomerer Vinylverbindungen zugänglich geworden, die für die verschiedensten Verwendungszwecke einsetzbar sind. z. B. hat der Tallölfettsäurevinylester die Eigenschaften eines trocknenden Öles (Tumitol).

Ähnlich wie die Alkohole und Phenole lassen sich auch ihre Schwefelanaloga, die Mercaptane, Thiophenole, Thionaphtole usw., mit Acetylen unter den gleichen Bedingungen leicht zu den entsprechenden Vinylsulfiden umsetzen (Ib). Die Vinylsulfide reagieren im allgemeinen träger als die Vinyläther, doch zeigen die aus ihnen durch Oxydation erhältlichen Sulfoxyde und Sulfone bemerkenswerte Additionsfähigkeit, beispielsweise gegenüber Natriumdisulfid, Sarkosin und Taupinen. Schwefelwasserstoff selbst reagiert mit C_2H_2 bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung von NaSH als Katalysator, z. B. in Glykol als Lösungsmittel, bei etwa 180°C , nach folgendem Formelbild:



Amine sind ebenfalls mit Acetylen unter Druck in die entsprechenden Vinyl- und Divinylamine unter Verwendung der gleichen Zn- und Cd-Katalysatoren überführbar (IV). Die Vinylierung primärer und sekundärer aliphatischer Amine hat infolge der Unbeständigkeit der Vinylamine bisher noch zu keinem technischen Erfolg geführt. Hingegen entstehen bei der Vinylierung solcher zyklischer Amine, die den Pyrrolkern enthalten, wie Pyrrol, Indol und Carbazol, gut definierte N-Vinylverbindungen (IVb). Ähnlich verhalten sich Imidazole, wie Benzimidazol, und sekundäre aromatische Amine, wie Diphenylamin, α und β -Phenylnaphtylamin usw. Technische Bedeutung hat bisher nur der stabilste Vertreter dieser Körperklasse, das N-Vinylcarbazol



erlangt, dessen Polymerisationsprodukt unter der Bezeichnung Luvican (in den USA als Pollectron)

als hoch wärmebeständiger, elektrisch hervorragender thermoplastischer Kunststoff im Handel ist. Neben den grundlegenden Vinylierungsarbeiten mußten in diesem Fall neue Wege bei der Polymerisation beschriffen werden (alkalisch-oxydative Suspensionspolymerisation).

Ammoniak nimmt bei der Vinylierung eine Sonderstellung ein. Es reagiert in wäßriger Lösung mit Acetylen bei $130 - 140^\circ\text{C}$ und 20 - 25 atü Druck bei Verwendung von Ni- oder Co-Hexaminsalzen als Katalysatoren – wohl über die nichtisolierbare Vinylaminzwischenstufe – weitgehend unter unmittelbarer Bildung von 2-Methyl-5-äthylpyridin (IVc), das auch in der Gasphase bei 200°C und 200 atü aus Ammoniak und Vinyläthern als Acetylenlieferanten über Katalysatoren (Cu-Phosphat) entsteht. 2-Methyl-5-äthylpyridin ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für Pyridindicarbonsäure, Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Coramin und Fermentbestandteil) sowie für eine technisch brauchbare Nicotin-

synthese (Umsetzung mit γ -Butyrolacton oder Methylpyrrolidon).

Die Vinylierungsreaktion ist ferner auf Carbon- und Sulfonsäureamide, wie N-Methyl- oder N-Phenylacetamid, p-Toluolsulfonamid usw., ausdehnbar, wobei v. a. die Kaliumsalze der Amide als Katalysatoren in Frage kommen. Größere Bedeutung erlangte bisher nur die Vinylierung der zyklischen Säureamide, in erster Linie des Pyrrolidons (Vb), das, polymer als wasserlösliches Kolloid «Kollidon», in wäßriger Lösung Ringang in die Technik und als Buttersatzflüssigkeit «Periston» medizinische Verwendung gefunden hat.

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

Die bisher behandelten Vinylierungsreaktionen

sind richtiger als «Heterovinylierung» zu bezeichnen, da stets das Acetylen unter Vermittlung eines Heteroatoms (O, S, N) an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt. Die Vinylierung unter Bildung einer neuen C—C-Brücke («Kohlenstoff»- oder «C-Vinylierung») ist nur bei der Umsetzung des Acetylen mit sich selbst, bei der Bildung des Vinylacetylen und seiner höheren Homologa nach NIEUWLAND bekanntgeworden. Auch die direkte Herstellung von Acrylnitril aus Acetylen und

Blausäure mit Hilfe des NIEUWLANDSchen Katalysators kann in gewissem Sinn als «C-Vinylierung» aufgefaßt werden. Wenn auch in einigen Fällen, z. B. bei Substanzen mit beweglichen, durch Alkalimetalle vertretbaren Wasserstoffatomen, wie Inden und Fluoren, eine «C-Vinylierung» erzielt werden konnte und auch die Bildung der Oxystyrole (Tab. I, II b) als solche betrachtet werden kann, so steht doch das weite Gebiet der «Kohlenstoffvinylierung» der Forschung noch völlig offen. (Schluß folgt)