

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

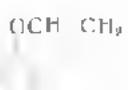
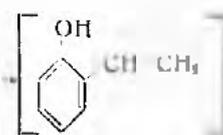
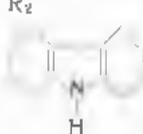
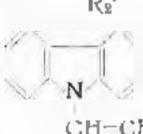
Die hauptsächlichsten Vinylierungsreaktionen sind aus den schematischen Gleichungen der Tab. I ersichtlich.

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 einzubeziehen, 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

$ROH(SH)$	$HC=CH$	KOH	$CH_2=CH$	$OR(SR)$	(Tab. I, S. 116)
	$HC=CH$	KOH	$CH_2=CH$		(I, 2)
		Zn- oder Cd-Kat.			(I, 5)
$RCOCH$	$HC=CH$			$RCOCH=CH_2$ ($C > 4$)	(II, 1)
$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{NH}$	$HC=CH$	Zn- oder Cd-Verbindung		$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} N=CH=CH_2$	(IV, 2)
	$HC=CH$				(IV, 3)
$4 HC=CH$	$+ 4 NH_3$			$\left[4 CH_2=CH-NH_2 \right]$	(V, 1)
$RCONH_2$	$HC=CH$			$CH_2=CH-NH-COR$	(V, 2)
$\begin{matrix} C \\ N \end{matrix} O$	$HC=CH$	$-K$		$\begin{matrix} C \\ N \end{matrix} O$	(V, 3)
$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} N$	$HC=CH$	ohne Kat.		$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} N=CH=CH_2$	(VI)

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 Acetylens mit sich selbst, bei der Bildung des Vinylacetylens 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)