

Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds

Von WALTER REPPE

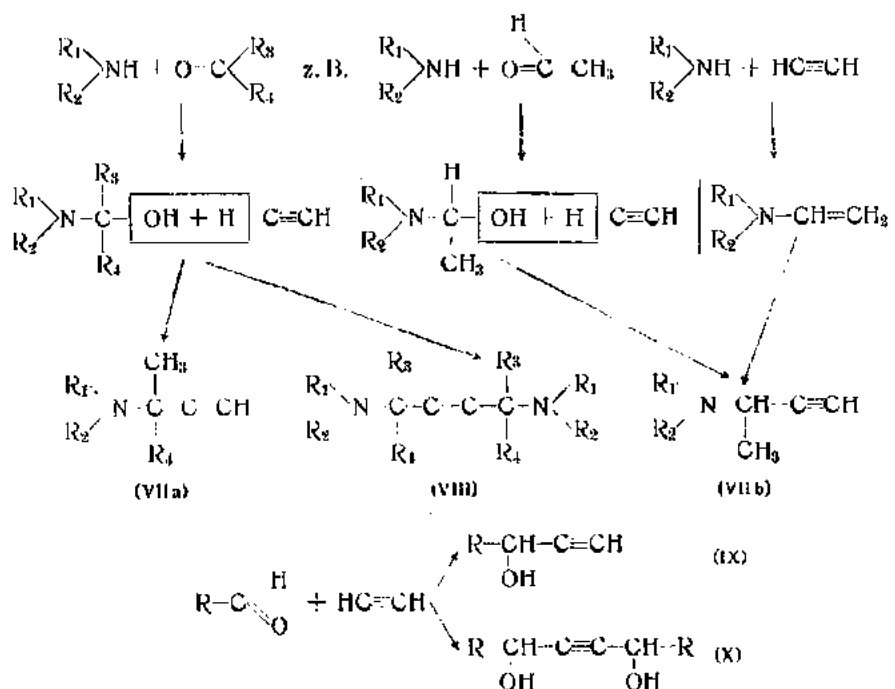
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

(Schluß)

Äthinylierung

Die Äthinylierungsreaktionen, bei denen das Acetylen im Gegensatz zur «Heterovinylie- rung» unter Erhaltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt, können entsprechend den beiden Methingruppen des Acetylen sowohl einseitig als doppel- seitig verlaufen. Je nach dem Ausgangsmaterial (Alkylolamine, Amine, Aldehyde oder Ketone) führen sie zu Propargylaminen (VII a und b), Diaminobutinen (VIII), Alkinolen (IX) und Alkindiolen (X), gemäß den folgenden Formelbildern.

R_1 bis R_4 sind Wasserstoff- oder Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterozyklische Reste. Der Konstitutionsbeweis der Propargylamine (VII a und b) ergibt sich aus der Identität der auf verschiedenen Wegen hergestellten Produkte (s. nachstehendes Formelbild).

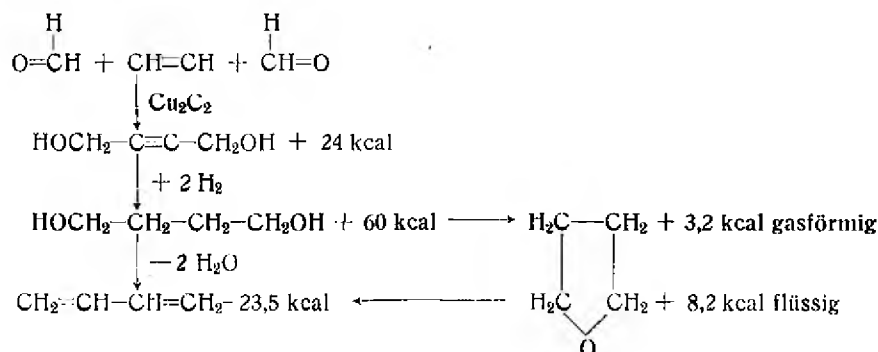


Die genannten Äthinylierungsreaktionen verlaufen mit Acetylen unter Druck (5–20 atü) und bei Temperaturen um 100 °C mit Schwermetallacetyli- den, insbesondere Acetylenkupfer, als Katalysator.

Von großem technischem Interesse ist die Alkinol- synthese mit Formaldehyd, die u. a. zu einem neuen Butadienverfahren führt (s. Formel S. 258).

Die erste Stufe, die Butindiolstufe des im größten technischen Maßstab in Ludwigshafen ausgearbei- teten neuen Bnverfahrens, wird in 18 m langen Hochdrucktürmen von 1,5 m lichter Weite durch- geführt. Jedes der acht vorhandenen Aggregate von gleicher Größe enthält 25 m³ Kontaktträger, auf dem je 1,5 t Acetylenkupfer, also insgesamt 12 t Acety- lenkupfer, niedergeschlagen sind. Über den Kupfer- acetylidkatalysator rieselt eine technische wäßrige Formaldehydlösung bei 100 °C herab, während in gleicher Richtung 350 m³ reines Acetylen pro Aggre- gat bei 5 atü im Kreislauf geführt werden. Jeder der acht Reaktionstürme produziert täglich etwa 20 t Butindiol 100prozentig in Form einer etwa 30prozen-

tigen wäßrigen Lösung. Die hierbei getroffenen Si- cherheitsmaßnahmen (Gaskompression und Gasför- derung mittels Wasserringpumpen, Auslegen sämt- licher weiten Rohre mit Rohrbündeln, Ausfüllen aller



freien Räume [Krümmer, Abschneider] mit RASCHIG-Ringen usw.) gestalten dieses auf den ersten Blick als außerordentlich gewagt erscheinende Verfahren völlig gefahrlos. Die genannten Sicherheitsmaßnahmen wirken einer eventuell entstandenen Zersetzung entgegen, verhindern schädliche Explosionen und machen vor allem Detonationen unmöglich.

Der für die technische Butindiolsynthese verwandte Katalysator wird durch Imprägnieren von Kieselsträngen (geformtes Kieselgel) mit Kupfer-Wismutnitrat-Lösung (Kupfer : Wismut = 12 : 4), nachfolgendes Trocknen und Muffeln bei etwa 400°C und «Entwicklung» des so gewonnenen CuO-Bi₂O₃-Katalysators im Reaktionsturm durch Behandeln mit verdünnter Formaldehydlösung und N₂-haltigem Acetylen unter Druck hergestellt. Hierbei entsteht aus dem Kupferoxyd Kupferacetylid bzw. eine Additionsverbindung von Kupferacetylid und Acetylen, die den eigentlichen Katalysator darstellt.

Die die Reaktionstürme verlassende etwa 35prozentige wäßrige Butindiollösung, die geringe Mengen Propargylalkohol und nicht umgesetzten Formaldehyd enthält (Ausbeute 92 % Butindiol neben 4 % Propargylalkohol), wird nach Abtrennung und Rückführung des Propargylalkohols und nicht umgesetzten Formaldehyds unmittelbar kontinuierlich der Hochdruckhydrierung bei 200–300 atü H₂-Druck und 70–140°C mit einem auf Träger fixierten Cu-Ni-Mn-Katalysator unterworfen (Rieserverfahren). Die erhaltene etwa 35prozentige wäßrige Butindiollösung (Ausbeute etwa 95 % der Theorie neben geringen Mengen Butanol) wird nach Zugabe kleiner Mengen Phosphorsäure (pH 2) auf 270°C aufgeheizt, wobei sich ein Druck von 70 atü einstellt. Unter diesen Bedingungen erfolgt praktisch quantitativ Dehydratisierung des Butandiols in seiner etwa 35prozentigen wäßrigen Lösung zum Tetrahydrofuran, das laufend entspannt und mittels eines spezifischen Dehydratisierungskatalysators (NaH₂PO₄ + H₃PO₄ + Butylaminphosphat auf gekörntem Graphit) im Kreislaufverfahren in Butadien übergeführt wird. Das mit dem technischen Formaldehyd in die Synthese eingebrachte Wasser wird durch Einschaltung der Tetrahydrofuranstufe ohne Verdampfung mit allen im Laufe der Synthese entstandenen Verunreinigungen entfernt.

Gegenüber dem Vierstufenverfahren² bietet der neue Weg den großen Vorteil, daß theoretisch nur die Hälfte der Kohlenstoffatome des Butadiens dem Acetylen, der Rest jedoch der energetisch günstiger liegenden Wassergasbasis entstammt. Praktisch ist infolge Bildung geringerer Nebenprodukte und höherer Ausbeuten weniger als ein Drittel des beim Vierstufenverfahren benötigten Acetylens erforderlich. Die Energiebilanz wird dadurch wesentlich verbessert. Außerdem entfällt bei dem neuen Verfahren die Verwendung des gesundheitsschädlichen Quecksilbers, während beim Vierstufenverfahren pro Tonne Buna etwa 4 kg Quecksilber verlorengehen.

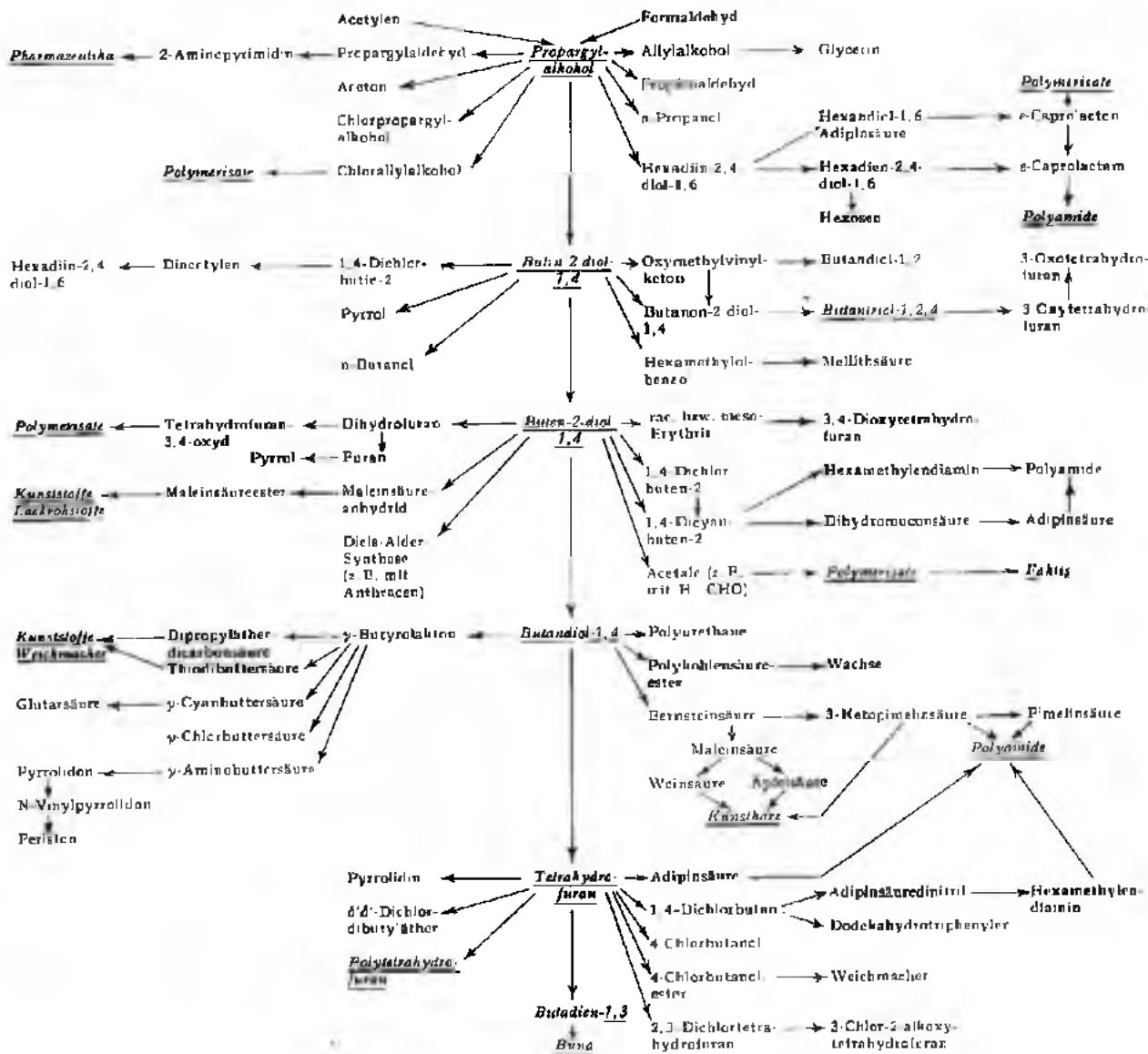
Die technische Bedeutung der neuen Alkinolsynthese aus Formaldehyd und Acetylen besteht nun nicht nur in einer neuen Synthese des Butadiens und damit des Bunas, sondern es eröffnen sich darüber hinaus neue, technisch einfache Wege zur Darstellung bisher nur schwer zugänglicher Körperklassen. Nähere Einzelheiten sind aus Tab. II, die aber nur die hauptsächlichsten Reaktionsmöglichkeiten enthält, zu ersehen.

Aus Acetylen und Formaldehyd entsteht unter der katalytischen Einwirkung von Acetylenkupfer zunächst Propargylalkohol, der durch Anlagerung eines weiteren Mols Formaldehyd in Butindiol übergeht. Man kann nun durch geeignete Maßnahmen (Erhöhung der Acetylenkonzentration, Arbeiten unter Zusatz von Lösungsmitteln, Variation des Katalysators, Gegenstromprinzip usw.) die Reaktion auch so leiten, daß sich überwiegend Propargylalkohol neben nur wenig Butindiol bildet. Auf diesem Wege ist heute der Propargylalkohol in beliebigen Mengen herstellbar und ein billiges Ausgangsmaterial für weitere Synthesen geworden.

Die Hydrierung des Propargylalkohols ist ein Musterbeispiel für die selektive Katalyse. Je nach der Art des Katalysators und der angewandten Reaktionsbedingungen (in erster Linie des pH) können entweder Allylalkohol oder n-Propanol oder auch Propionaldehyd ohne wesentliche Nebenprodukte erhalten werden. Die partielle Hydrierung des Propargylalkohols führt in guter Ausbeute zum Allylalkohol, der in bekannter Weise, z. B. durch Anlagerung

² Acetaldehyd → Aldol → 1,3-Butylenglykol → Butadien.

Tabelle 11
Alkylsynthese mit Formaldehyd



von unterchloriger Säure (bzw. Chlor und Wasser), und nachfolgende Verseifung oder durch unmittelbare Anlagerung von H₂O₂ mittels OsO₄ als Katalysator in Glycerin übergeführt werden kann. Diese Reaktionsfolge ist eine elegante neue Synthese für das in vielen Fällen unersetzliche Glycerin.

Es ist noch kurz darauf hinzuweisen, daß Propargylalkohol leicht Halogenwasserstoff addiert und in Chlorallylalkohol, der für Polymerisate und Mischpolymerisate als solcher oder auch in Form seiner Ester Verwendung finden kann, übergeht. Bei der Oxydation des Propargylalkohols, z. B. mit Braunstein-Schwefelsäure, erhält man den interessanten Propargylaldehyd, das wichtige Ausgangsmaterial für 2-Amino-pyrimidin (Komponente für Pyrimal oder Dehenal). Unter dem katalytischen Einfluß von Kupferchlorür lassen sich 2 Moleküle Propargyl-

alkohol mit Luft oder Sauerstoff zu Hexandiol-2,4-diol-1,6 zusammenoxydieren, das leicht in Hexandiol-1,6 und weiterhin in Adipinsäure übergeführt werden kann. Durch katalytische Dehydrierung ist aus Hexandiol-1,6 leicht ϵ -Caprolacton und hieraus ϵ -Caprolactam, wichtige Bausteine für Polyamide, erhältlich. Die Addition von Alkoholen, z. B. Methanol an Propargylalkohol, führt über das zunächst entstehende Dimethyl-dimethoxydioxan zum bisher schwer zugänglichen Acetol.

Butandiol, das erste Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese, zeigt einige interessante Reaktionen. Ähnlich wie 3 Moleküle Acetylen unter Bildung des Benzolringes zusammentreten können, vereinigen sich unter bestimmten Bedingungen 3 Moleküle Butandiol zum Hexamethylbenzol. Der Ersatz der Hydroxylgruppen des Butandiols durch Chlor

verwandelt werden. Pentandiol-1,5 ist durch katalytische Hydrierung des Glutarsäureesters gewinnbar. Sowohl Pentamethyldiamin-1,5 als Pentandiol-1,5 können als Bausteine für Superpolyamide und -urethane dienen. Butyrolacton reagiert ferner mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung FRUDEL-CRAFTSScher Katalysatoren. Es entstehen z. B. aus Benzol, Butyrolacton und Aluminiumchlorid Phenylbuttersäure und Phenylendibuttersäuren; Phenolate bilden mit Butyrolacton Alkalisalze der Phenoxybuttersäuren, die in Form ihrer Kohalt-, Mangan-, Zink- und Bleisalze als Trockenstoffe (Soligene) und in Form ihrer Ester mit mehrwertigen Alkoholen als Farbstoffhilfsprodukte von Interesse sind. Mit Ammoniak oder Aminen entstehen aus γ -Butyrolacton je nach den Reaktionsbedingungen entweder γ -Oxybuttersäureamide, die als Textilhilfsmittel verwendbar sind, oder α -Pyrrolidon bzw. dessen N-substituierte Derivate. Die Vinylierung des α -Pyrrolidons liefert N-Vinyl- α pyrrolidon (s. Tab. III).

Tetrahydrofuran, das primäre Dehydratisierungsprodukt des 1,4-Butylenglykols, ist ein weiteres wertvolles Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese. Es dürfte allein als Lösungsmittel auf Grund seiner außerordentlichen Lösefähigkeit, die auch die Hochpolymeren, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylcarbazol, Kautschuk, Buna S usw., umfaßt, überragende Bedeutung erlangen. Darüber hinaus ist

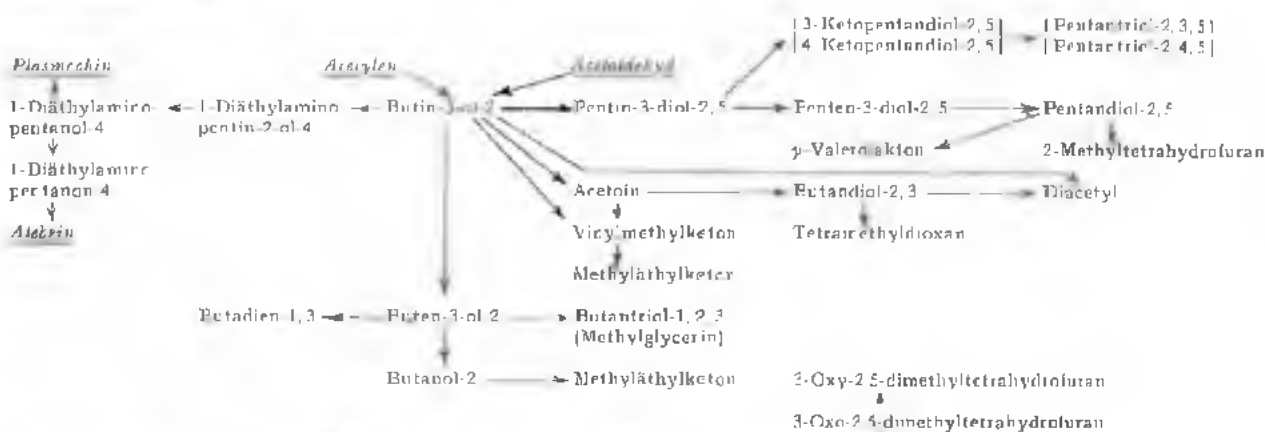
es die Muttersubstanz einer großen Anzahl jetzt technisch leicht zugänglicher Zwischenprodukte. Mit Salzsäure wird Tetrahydrofuran aufgespalten, wobei je nach den Reaktionsbedingungen 4-Chlorbutanol, δ - δ' -Dichlordifutyläther oder 1,4-Dichlorbutan entstehen. Von 1,4-Dichlorbutan führt ein Weg über das Adiponsäuredinitril (Umsetzung mit Natriumcyanid) zum Hexamethyldiamin, dem wichtigen Baustein der Polyamidchemie. Tetrahydrofuran reagiert ferner mit Säurechloriden zu δ -Chlorbutanol-estern (Weichmacher) und mit Chlor zu 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran, dessen in der 2-Stellung befindliches Chloratom leicht austauschbar ist, z. B. durch Alkoholreste. Von großer technischer Bedeutung ist die Oxydation des Tetrahydrofurans mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure, die in gleicher Weise auch aus Butandiol oder γ -Butyrolacton erhalten werden kann. Durch Chlorierung des Bernsteinsäureanhydrids sind Maleinsäure, Mono- und Dichlormaleinsäure, durch Decarboxylierung Ketopimelinsäure und Pimelinsäure erhältlich.

Wichtig ist die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Ammoniak oder Aminen zum Pyrrolidin bzw. seinen N-Substitutionsprodukten, aus denen sich Kautschukalterungsschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger gewinnen lassen. Die Dehydrierung der Pyrrolidine führt in die Pyrrolreihe. Damit sind durch die neue Alkylsynthese auch die Körperklassen der Pyrrolidine

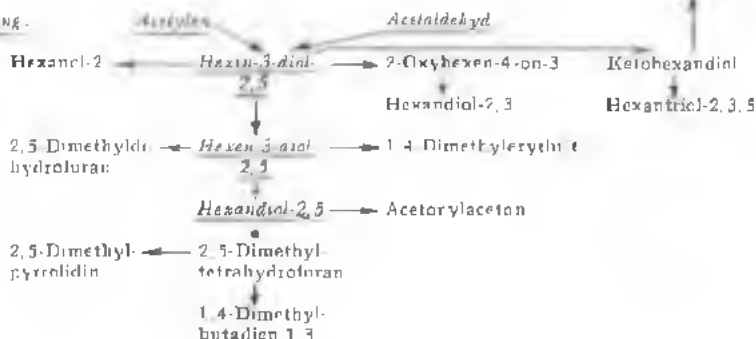
Tabelle IV

Alkanolsynthese mit Acetaldehyd

Einseitige Umsetzung:



Zweiseitige Umsetzung:



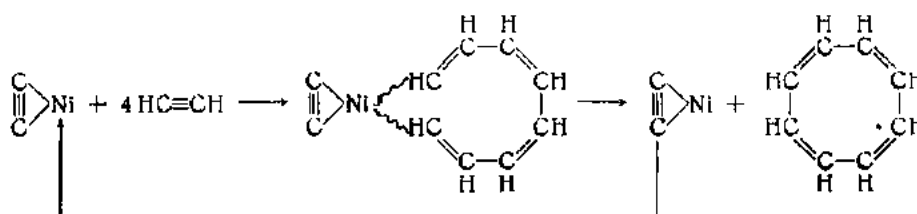
und Pyrrole, die bisher praktisch nicht zugänglich waren, für die technische Verwertung erschlossen worden.

Wie neuere Arbeiten MEERWEINS gezeigt haben, gelingt es, bei Verwendung bestimmter Katalysatoren den Fünfring des Tetrahydrofurans in der Weise aufzuspalten, daß sich in Ionenkettenreaktion eine kleinere oder größere Anzahl von Tetrahydrofuranmolekülen ätherartig zu weichharzartigen bis festen, kautschukartigen, plastischen Massen aneinanderlagert. Auffallend ist hierbei, daß der sonst so stabile Fünfring eine derartige Reaktion eingeht, wie sie nur vom Dreiring des Äthylenoxyds bekannt ist.

In analoger Weise wie Formaldehyd lassen sich auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd usw., unter dem katalytischen Einfluß von Kupferacetylid zu Alkinolen und Alkindiolen umsetzen, wodurch sich wiederum eine große Zahl von Folgeprodukten ergibt. Die Reaktionen mit Acetaldehyd sind aus Tab. IV (S. 261) ersichtlich. Anstelle von Acetylen selbst können ferner in allen Fällen beliebig einseitig substituierte Acetylene

apfelbaumrinde, nur eine ausgesprochene Laboratoriumskuriosität geblieben war, in beliebigen Mengen unmittelbar aus Acetylen herzustellen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß Cyclooctatetraen, dessen Umwandlungsprodukt auch wirtschaftliches Interesse bietet, eines Tages in großen Mengen technisch hergestellt wird. Bietet doch die neue Synthese erstmalig einen Weg, von der technischen Seite her in das Gebiet des Achtrings und, wie weiter unten ersichtlich, auch in das des Sieben- und Vierrings vorzudringen.

Die Herstellung des Cyclooctatetraens geschieht im Rührautoklaven. Man läßt z. B. Acetylen bei 60–70°C und 15–20 atü (davon 6 atü N₂) auf eine Suspension von Nickelcyanid in Tetrahydrofuran so lange einwirken, bis keine Acetylenaufnahme mehr erfolgt. Über die Wirkungsweise des Katalysators, des aus Nickelcyanid und Acetylen unter erhöhtem Druck zunächst vermutlich entstehenden Nickelacetylids oder einer losen Nickelacetylid/Acetylen-Verbindung, kann man sich anhand der folgenden Formel orientieren.



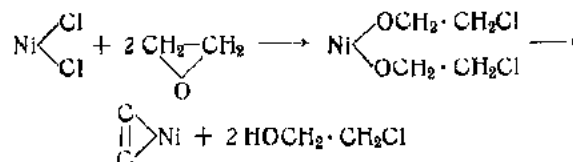
(Methyl-, Äthyl-, Vinylacetylen usw. und Diacetylen) eingesetzt werden.

Die Alkinolsynthese erwies sich geradezu als eine Fundgrube für neue Rohstoffe, die die Entwicklung einer großen Anzahl sehr wertvoller Produkte auf allen Gebieten der Anwendungstechnik (Lösungsmittel, Weichmachungsmittel, Kunststoffe, Kunstharze, Wachse, Textilhilfsmittel, Leder und Pelzhilfsmittel, Riechstoffe, Pharmazeutika usw.) möglich machten. Viele bisher lediglich als seltene Laboratoriumspräparate bekannte Produkte sind hierdurch heute großtechnisch herstellbar und interessante und wertvollste Ausgangsmaterialien, die vielen chemischen Abwandlungen unterworfen wurden.

Zyklisierung

Bereits im Jahre 1940 wurde bei Acetylendruckversuchen bei Einsatz bestimmter Nickelkatalysatoren und Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich Cyclooctatetraen aus 4 Molekülen Acetylen aufbauen läßt. Es ist auf diese Weise möglich geworden, das Cyclooctatetraen WILLSTÄTTERS, das bisher infolge seiner außerordentlich schwierigen Zugänglichkeit aus Pseudopelletierin, einem Alkaloid der Granat-

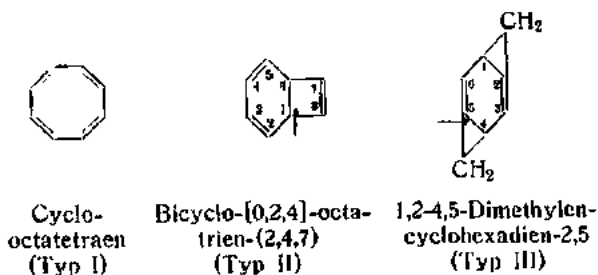
Auch Nickelhalogenide, wie Nickelchlorid, sind nach Zusatz von Äthylenoxyd ebenfalls für die Reaktion brauchbar. Hierbei entsteht wohl unter der Einwirkung von Acetylen über das unbeständige Nickelchloralkoholat Nickelacetylid, das, wie oben ausgeführt, die Zyklisierung des Acetylens zum Cyclooctatetraen bewirkt (s. folgende Formel).



Von größtem Interesse sind die Reaktionen des Cyclooctatetraens, von denen nur einige hier angeführt werden können. Cyclooctatetraen reagiert je nach dem einwirkenden Agens nach drei verschiedenen Formen: als Achtring (Typ I), als mit einem Vierring kondensierter Sechsring (Typ II) oder als Sechsring mit zwei angegliederten Dreiringen (Typ III). Unter bestimmten Reaktionsbedingungen erfolgt auch Spaltung des Vierrings³ (Typ II), wobei

³ Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Isolierung und Identifizierung des Oxins und Semicarbazons, ferner durch Stilbensynthese und Oxydation zur Phenyllessigsäure.

Derivate des Äthylbenzols entstehen. Nach Reaktionstyp III bilden sich stets Derivate des p-Xylois.



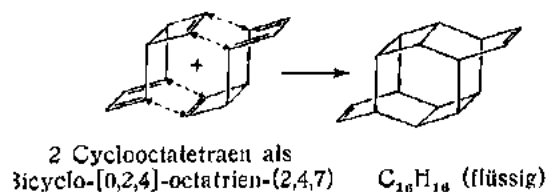
Die wichtigsten Reaktionen des Cyclooctatetraens, dessen Konstitution als 1,3,5,7-Cyclooctatetraen lange angezweifelt, von uns aber mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde (Dipolmoment, RAMAN-Spektrum, Ultrarotspektrum, magnetisches Verhalten usw.), sind in den Tab. V und VI (s. Experimentia 5, 106/7, 1949) wiedergegeben, aus denen auch die Konstitutionsbeweise für die primär entstehenden Reaktionsprodukte ersichtlich sind. Cyclooctatetraen zeigt hiernach typisch olefinischen Charakter, wie bereits WILLSTÄTTER festgestellt hat.

Der Achtring des Cyclooctatetraens bleibt bei katalytischer Hydrierung, Addition von Lithium, Umsetzungen mit $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ und mit Persäuren erhalten.

Bei Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit Halogenen, halogenierenden Agenzien, Alkoholen, Säuren und Wasser bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen und mit dienophilen Komponenten (Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureestern und Chinonen) reagiert das Cyclooctatetraen als Bicyclo-[0,2,4]-octatrien-(2,4,7), zum Teil unter Aufspaltung des zunächst entstandenen Vierrings (Reaktionstyp II).

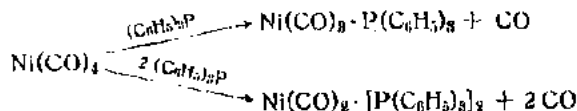
Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln (KMnO_4 , NaOCl , Luft, Sauerstoff und Oxydationskatalysatoren usw.) erfolgt Reaktion nach Typ III, wobei Terephthalaldehyd, Terephthalsäure, oder schließlich Benzaldehyd oder Benzoesäure entstehen.

Die Konfigurationsbestimmungen der bei diesen Reaktionen erhältlichen Additionsprodukte sind noch nicht abgeschlossen. Bemerket sei lediglich, daß aus Cyclooctatetraen beim Kochen unter Rückfluß mit oder ohne Luftzutritt mehrere strukturisomere Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ infolge mehrfacher Diensynthese entstehen, von deren Konfiguration man sich folgendes Bild machen kann:



Als Nebenprodukte treten bei der Cyclooctatetraensynthese aus Acetylen höhere ungesättigte, gelb gefärbte Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, deren Konstitution noch nicht feststeht, neben dem tiefblau gefärbten Azulen auf.

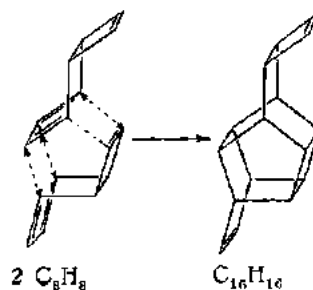
Unter Einsatz neuartiger Katalysatoren ist es ferner gelungen, unter sehr milden Bedingungen 3 Moleküle Acetylen zu Benzol zu polymerisieren. Hierbei werden Triphenylphosphin/Nickelcarbonyl-Verbindungen verwendet, die durch einfache Mischung der Komponenten in An- oder Abwesenheit von wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Methanol) leicht herstellbar sind:



Bei Anwendung von Druck (etwa 15 atü) und unter Verwendung von Lösungsmitteln (am besten Benzol selbst) wird Acetylen bereits bei etwa 60°C in Benzol mit einer Ausbeute von 88% des Tetrahydrofurans übergeführt, während gleichzeitig etwa 12% als Styrol, davon etwa die Hälfte als polymeres Produkt, anfallen. Der eigentlichen Reaktion geht auch hier eine «Katalysatorentwicklung» bei etwa 100°C voraus, die zu nicht näher untersuchten Nickelacetyliden führt. Diese müssen jedoch eine andere Konstitution besitzen als die bei der «Zyklisierung» von Acetylen zu Cyclooctatetraen beschriebenen Katalysatoren.

Größeres Interesse bietet die «Zyklisierung» der Acetylderivate, z. B. des Propargylalkohols, die in praktisch quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch von 1,3,4- und 1,3,5-Trimethylolbenzol führt, das zu Trimesinsäure und Trimellithsäure oxydiert werden kann. Die Zyklisierung von Acetylenen und Vinylverbindungen, z. B. Acrylestern, führt zu hydroaromatischen Verbindungen.

Durch die Auffindung dieser neuartigen Katalysatoren, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sind, ist die Zyklisierung von Acetylenen zu Derivaten des Benzols, die bisher als Beispiel des Übergangs aus der aliphatischen in die aromatische Reihe der organischen Chemie lediglich akademisches Interesse beanspruchen konnte, in das Blickfeld technischer Verwertungsmöglichkeiten gerückt.

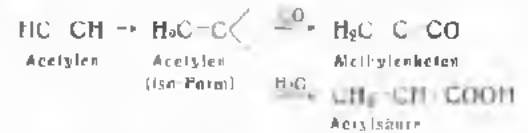


Carbonylierung

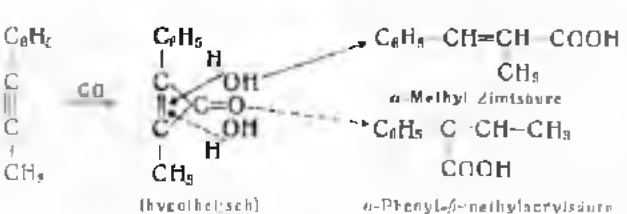
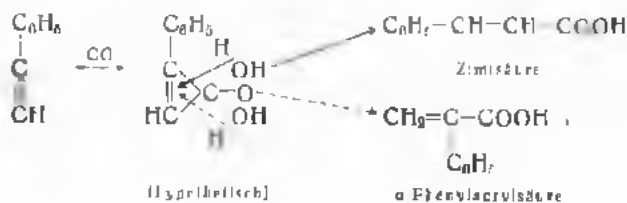
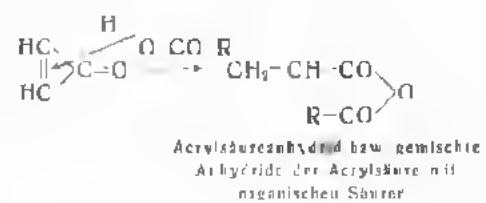
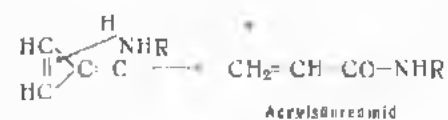
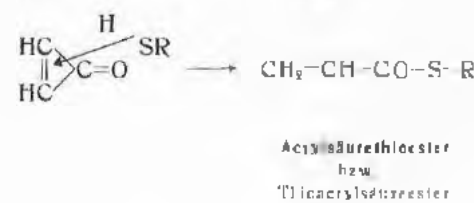
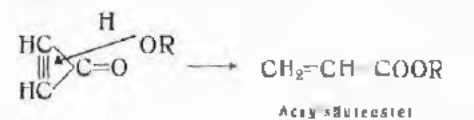
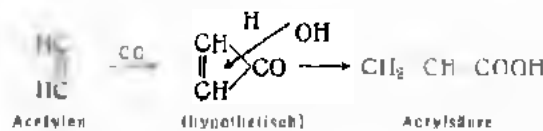
Bei Versuchen, durch Kombination des billigen, z. B. beim Carbylprozess in großen Mengen anfallenden Kohlenoxyds mit dem verhältnismäßig teuren Acetylen auf einfachen Wegen zu wertvollen Produkten zu gelangen, wurden auch die Metallcarbonyle und -carboxylwasserstoffe als CO-Überträger eingesetzt. Überraschenderweise entstand hierbei bei Anwesenheit von Wasser Acrylsäure, während mit anderen Stoffen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkoholen, Ammoniak oder Aminen, Mercaptanen, Carbonsäuren usw., die entsprechenden funktionellen Derivate der Acrylsäure, wie Ester, Amide, Thioester, Carbonsäureanhydride usw., erhalten wurden.

Der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion schien zunächst leicht erklärbar durch die Annahme, daß das Acetylen im vorliegenden Fall nach seiner «Isoform» reagiert, wodurch mit CO die Bildung von Keten — hier von Methyleneketen — und weiterhin

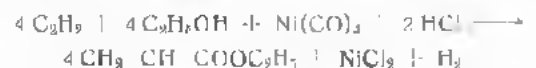
dessen Überführung mit Wasser, Alkoholen usw. in Methyleneessigsäure (Acrylsäure) oder deren funktionelle Derivate verständlich wäre.



Da sich jedoch aus Phenylacetylen mit CO und H₂O α-Phenylacrylsäure statt der nach der «Ketten-theorie» zu erwartenden Zimtsäure bildet, da ferner doppelseitig substituierte Acetylene zwei verschiedene Reaktionsprodukte liefern (z. B. entsteht aus Phenylmethylacetylen α-Methylzimtsäure neben α-Phenyl-β-methylacrylsäure), wurde als Arbeitshypothese die intermediäre Bildung eines Cyclopropenrings angenommen. Der Cyclopropenring kann dann nach zwei Richtungen aufgespalten werden, wobei bei dem symmetrischen Acetylen selbst natürlich nur ein Reaktionsprodukt, nämlich Acrylsäure oder ihre Derivate, auftreten kann:



Die Herstellung der Acrylsäuren und ihrer Derivate kann durch Umsatz stöchiometrischer Mengen von Nickelcarbonyl als CO-Lieferant und Acetylen bei Anwesenheit anorganischer oder organischer Säuren entsprechend der Gleichung:

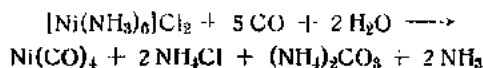


oder in katalytischer Arbeitsweise nach:

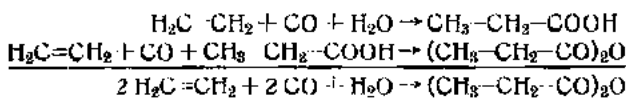


erfolgen. Im ersteren Falle wird Acetylen ohne Anwendung von Druck mit Nickelcarbonyl und einer alkoholischen Lösung von etwa 30prozentiger HCl bei 45–50 °C, zweckmäßig in Reaktionsflüssen, kon-

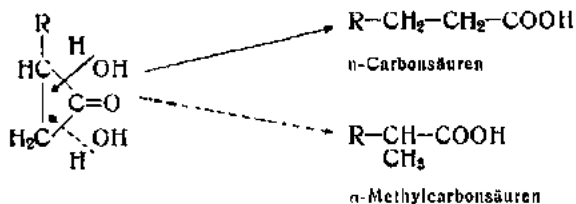
tinuierlich umgesetzt, während im zweiten Fall ebenfalls bei kontinuierlicher Arbeitsweise, ein Druck von etwa 30 atü ($C_2H_2 : CO = 1 : 1$) und eine Temperatur von etwa 170 °C erforderlich sind. Als Katalysator werden $NiBr_2$ bzw. lösliche Komplexe von $NiBr_2$ mit Triphenylphosphin eingesetzt. Die Rückgewinnung von Nickelcarbonyl aus den Nickelsalzlösungen des stöchiometrischen Verfahrens gelingt leicht durch Umsetzung der verdünnten wäßrigen Lösungen der entsprechenden Hexaminsalze mit CO bei etwa 100 °C und etwa 100 atü in kontinuierlicher Arbeitsweise nach:



Bei Ausdehnung der bei den Acetylenen aufgefundenen Arbeitsweise auf olefinische Verbindungen entstehen in analoger Weise Carbonsäuren oder deren Derivate, wobei der Cyclopropauring als hypothetische Zwischenstufe angenommen werden kann. Besonders geeignet erwies sich bei allen diesen Reaktionen das Nickelcarbonyl als Katalysator, z. B. entsteht aus Äthylen, CO und H_2O bei 270 °C und 200 atü in glatter Reaktion Propionsäure, die bei weiterer Einwirkung von Äthylen und CO in hervorragender Ausbeute Propionsäureanhydrid ergibt, so daß in einem Arbeitsgang aus Äthylen, CO und H_2O Propionsäureanhydrid herstellbar ist.



Besonderes Interesse hat diese Reaktion für die Herstellung von höheren Fettsäuren, für Seifen und synthetische Fette aus CO, H_2O und höheren Olefinen, die durch Paraffinkrackung oder als sogenannte Primärolefine unmittelbar aus Wassergas gewonnen werden können. Es entstehen hierbei vorwiegend α -methylsubstituierte neben geradkettigen Fettsäuren, nach:

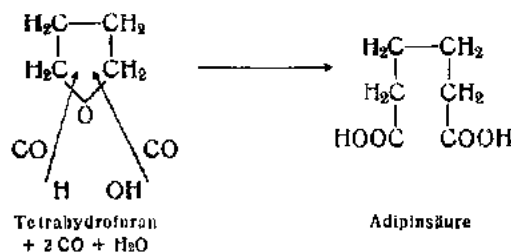


Die Reaktion läßt sich auch vorteilhaft auf Olefincarbonsäuren, Olefinalkohole, Diolefine und zyklische Olefine übertragen. So entsteht

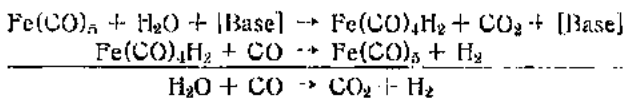
- aus Ölsäure α -Octylnonandicarbonsäure-1,9 neben α -Nonylsebacinsäure,
- aus Undecylensäure Decandicarbonsäure-1,10 neben α -Methylnonandicarbonsäure-1,9,
- aus Allylcarbinol α -Methylbutyrolacton neben δ -Valerolacton,

aus Butadien ein von Alkylcyclohexanen sich ableitendes Dicarbonsäuregemisch usw.

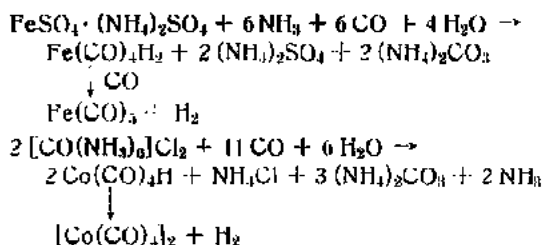
Auch bei der Umsetzung von Alkoholen und Glykolen mit CO sowie Äthern mit CO und H_2O zu Carbonsäuren erwiesen sich die Metallcarbonyle in Kombination mit Metallhalogeniden als sehr brauchbare Katalysatoren. Auch hier sind nur verhältnismäßig niedere Drücke von 200–300 atü CO und Temperaturen von 250–270 °C erforderlich. Von besonderem Interesse ist die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit CO und H_2O zur Adipinsäure, die über eine Reihe verwickelter Zwischenstufen verläuft:



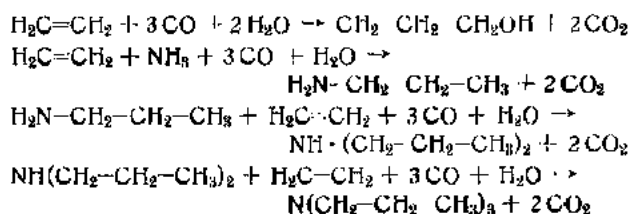
Die Einführung der von HIEBER entdeckten Metallcarbonylwasserstoffe in die Methoden der organischen Chemie führte zu neuen Synthesen primärer Alkohole aus Olefinen, CO und H_2O , ferner von Alkylaminen aus Olefinen, CO, Ammoniak bzw. Aminen und H_2O und schließlich zu einer Synthese des Hydrochinons und seiner Substitutionsprodukte aus Acetylen, CO und H_2O . Wichtig war hierbei die Erkenntnis, daß Eisencarbonylwasserstoff, der sich beispielsweise aus Eisenpentacarbonyl in alkalischem Medium bildet, mit CO unter Druck wieder in Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff zurückverwandelt werden kann:



Entscheidend für die Durchführung der Arbeiten war die Auffindung neuer Methoden für die Herstellung der Carbonyle und Carbonylwasserstoffe aus den wäßrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze analog der bereits oben beschriebenen Gewinnung des Nickelcarbonyls aus $NiCl_2$ -Lösungen:

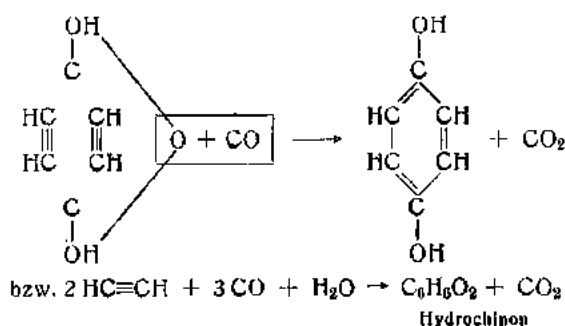


Die unter dem katalytischen Einfluß von Eisencarbonylwasserstoff stattfindenden Reaktionen verlaufen im einfachsten Fall des Äthylens nach folgenden Formelbildern:



Das eingehende Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf diese Weise leicht und in größeren Mengen gewinnbaren Metallcarbonylwasserstoffe zeigte u. a. bei der potentiometrischen Titration, daß es sich bei Kobaltcarbonylwasserstoffen um eine sehr starke Säure ähnlich der Salzsäure handelt, während Eisencarbonylwasserstoff eine schwache einbasische Säure von der Stärke etwa der Essigsäure ist.

Die Synthese des Hydrochinons aus Acetylen, stöchiometrischen Mengen von Eisencarbonyl als CO-Lieferant und H_2O verläuft bei 80°C und etwa 20 atü nach dem bisherigen Stand der Arbeiten über eine Reihe von wohldefinierten Eisenkomplexverbindungen, deren Konstitution noch nicht ermittelt wurde. Ihre Verwirklichung, unter Einsatz von Metallcarbonylen bzw. Metallcarbonylwasserstoffen als Katalysatoren nach der katalytischen Arbeitsweise entsprechend der nachfolgenden Gleichung steht noch aus.



Die in der vorliegenden Abhandlung in kurzen Umrissen geschilderten Arbeiten lassen unsere Arbeitsrichtung in ihrer Zielsetzung deutlich erkennen: sie bezweckt einmal durch Einbau des Acetylen in organische Verbindungen neue ungesättigte, energiereiche, polymerisationsfreudige und für weitere Synthesen geeignete Stoffe zu schaffen, die neue Wege zu allen Anwendungsgebieten der Technik eröffnen. Andererseits besteht das Ziel dieser Arbeiten im Aufbau technisch wertvoller Produkte aus kleinsten Bausteinen, wie Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak, Aminen, Wasser usw. Es dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß durch weiteren Ausbau dieser Arbeitsrichtung noch eine wesentliche Bereicherung, vor allem der aliphatisch-organischen Chemie, zu erwarten ist.