

Dr. Karl-Heinz Seemann, Wissenschaftliches Laboratorium der
Chemischen Werke Hüls G.m.b.H. 29.4.1943

Zurück an
Zw.-Abteilung
Lu 1

Die Anlagerung von Alkohol an Diacetylen.

In dem Oppauer DRP. 601-822 wurde beschrieben, daß man Alkohol in Gegenwart von 1-% Alkali bei 60-80° an Diacetylen anlagern kann und dabei 1-Alkoxy-vinylacetylene erhält.

Nach diesem Verfahren wurden bei uns folgende Äther dargestellt:

$C_2H_5-O-CH=CH-C\equiv CH$ angenehm riechendes, wasserhelles Öl, das sich beim Stehen rotbraun färbt; $Kp_{50}: 60-66^\circ$,
 $Kp_{760}: 136-137^\circ$

$C_4H_9-O-CH=CH-C\equiv CH$ Geruch fruchtartig, $Kp_{760}: 176-178^\circ$

$HO-CH_2-CH_2-O-CH=CH-C\equiv CH$ schwacher Geruch, $Kp_2: 80-90^\circ$

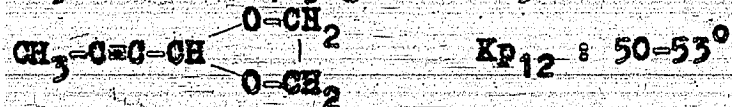
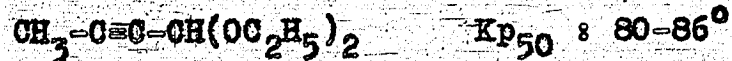
$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CH-C\equiv CH$ " " , $Kp_{760}: 183-186^\circ$

~~Die Herstellung des Methoxyvinylacetylen gelingt nach diesem druck-~~
losen Verfahren nicht, weil man mit Methanol nicht die hinreichende Temperatur von 75° erreicht. Es wurde deshalb folgendes Verfahren neu entwickelt. Das alkalihaltige Methanol wurde mit der etwa doppelten Gewichtsmenge Dioxan verdünnt, so daß eine Temperatur von 75° erreicht wurde. Nunmehr bildete sich bei der Zugabe von Diacetylen oder dem Gemisch von Diacetylen mit Methanol das gewünschte Methoxyvinylacetylen von $Kp_{760}: 116-120^\circ$ als hellgelbes Öl von leicht stechendem, charakteristischem Geruch.

Diese Stoffe sind als Vinyläther empfindlich gegen Säure und werden leicht in den zugehörigen Aldehyd verwandelt, der jedoch sehr unbeständig ist. Das Verfahren ist von Interesse für diejenigen Alkoxyverbindungen, die nach Umsetzung des freien Acetylenwasserstoffes zu beständigen Aldehyden führen.

Erhöht man die Alkalikonzentration und die Temperatur, so gelingt die Anlagerung von einem 2. Mol Alkohol, die jedoch in 1,4-Stellung erfolgt und zu einem Butinalacetal der allgemeinen Formel

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OR})_2$ führt. Auf diese Weise wurden folgende Acetale hergestellt:



Diese Butinale nehmen an der Dreifachbindung ein weiteres Mol Alkohol auf und geben Alkoxyerotonaldehydacetale, bei denen sich die Alkoxygruppe in β -Stellung befindet.



Die Herstellung der Acetale wurde in der O.Z. 13 586 (J 72 881 IVd/120) angemeldet.