



Stufe wurde durch kontinuierliche Extraktion von **5** aus der wäßrigen Phase und Sublimation statt Umkristallisation wesentlich beeinflusst. Das gesamte Verfahren zeichnet sich durch Einfachheit und geringen Arbeitsaufwand aus.

3-Methyl-2-pyrazolin-5-on (**3**):

Zu einer Lösung von Acetessigsäure-ethylester (**1**; 260 g, 2 mol) in Ethanol (440 ml) wird unter Rühren Hydrazinhydrat (2·H₂O; 100 g, 2 mol) in Ethanol (120 ml) gegeben. Nach 2 h wird auf etwa 0 °C abgekühlt, abgesaugt und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen; Ausbeute: 177 g (90%); F: 222 °C; Lit.³, F: 221.5–224.5 °C.

4,4-Dibromo-3-methyl-2-pyrazolin-5-on (**4**):

Zu einer Lösung von **3** (167 g, 1.7 mol) in Eisessig (300 ml) wird bei 0 °C Brom (544 g, 6.8 mol) in Eisessig (200 ml) allmählich zugegeben und noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in Wasser (etwa 10 l) gegossen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet; Ausbeute: 341 g (78%); F: 132 °C; Lit.³, F: 130–132 °C.

¹H-N.M.R. (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.31 (s, CH₃); 9.4 ppm (br. s, NH).

Tetrolsäure (2-Butynsäure; **5**):

Zu auf –5 °C abgekühlter 10%iger Natronlauge (4000 ml) läßt man unter starkem Rühren eine Lösung von **4** (256 g, 1 mol) in Ether (1200 ml) so tropfen, daß die Reaktionstemperatur 0 °C nicht übersteigt. Danach wird noch 1 h bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Lösung unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert und in einem Extraktor 3 d mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Ether abgezogen und der Rückstand bei 60 °C/0.02 torr sublimiert; Ausbeute: 75.5 g (90%); F: 77 °C; Lit.³, F: 74–76 °C.

I.R. (CHCl₃): ν = 3600–2400; 2260; 1690 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.03 (s, CH₃); 11.25 ppm (s, COOH).

Ein einfacher Weg zu 2-Butynsäure (Tetrolsäure)

Frank-Michael SIMMROSS, Peter WEYERSTAHL*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Tetrolsäure (2-Butynsäure; **5**) ist als bifunktionelles, kleines Molekül ein interessanter Synthese-Baustein. Die gute Dienophilie von **5** kann zur Herstellung von 1,4-Cyclohexadienen bzw. Norbornadienen genutzt werden. Von den bis heute bekannten¹ Herstellungen von **5** sind für die Durchführung im Laboratorium nur drei Verfahren wirklich geeignet. Das älteste² ist die Chlorierung von Acetessigester mit Phosphorpentachlorid und anschließende Eliminierung mit Kaliumhydroxid, dann die Methode³ der Bromierung des Pyrazolons **3** zu **4** und dessen Hydrolyse und schließlich die Carboxylierung von Propynylnatrium⁴. Das Phosphorpentachlorid-Verfahren ergibt nur mäßige Ausbeuten, unreines Produkt und ist zudem sehr belästigend. Das Propynylnatrium-Verfahren⁴ geht von dem außerhalb der U.S.A. kommerziell nur schwer erhältlichen Propyn aus und benötigt zudem große Mengen flüssigen Ammoniak und absolute Lösungsmittel. Fernerhin ist die Durchführung schwierig und verlangt größeres experimentelles Geschick. Der an sich einfache Weg über **3** und **4** verläuft schließlich nur mit 29% Gesamtausbeute.

Wir haben durch einige Variationen das Literatur-Verfahren³ so verbessert, daß eine Gesamtausbeute von 63% bezogen auf Acetessigester (**1**) bzw. Hydrazin (**2**) resultierte. Besonders die letzte

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingang: 8. September 1980

¹ Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Erg.-Werk, Band 2, Teil 3, S. 1690, Springer Verlag, Berlin, 1976. Dort Hinweise auf ältere Literatur. Neuere, in Lit.¹ nicht zitierte Verfahren, sind unseres Wissens nicht bekannt.

² F. Feist, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **345**, 100 (1906).

³ L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 599 (1958).

⁴ J. C. Kauer, M. Brown, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 1043 (1973).