

Kondensation unter Bildung anderer als C—C-Bindungen.

Von

W. KRABBE, Berlin.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
I. Einleitung		546
II. Darstellung von Blausäure und Formamid		547
III. Darstellung von Harnstoff		551
IV. Darstellung von Nitrilen		551
V. Darstellung von Ketimiden		554
VI. Darstellung von SCHIFFSchen Basen		554
VII. Darstellung von Diazoverbindungen		556
VIII. Darstellung von O-Heterocyclen		557
IX. Darstellung von N-Heterocyclen		559
1. Pyrrole, Indole		559
2. Benzimidazole		560
3. Osotriazole		561
4. Tetrazole		561
5. Pyridine, Chinoline		561
6. Hydrierte N-Heterocyclen		566
7. Flavine		567
8. Hexamethylentetramin		567
X. Darstellung von heterocyclischen S-Verbindungen		567

I. Einleitung.

Die hierher gehörigen, bisher bekanntgewordenen Synthesen führen der Zahl nach überwiegend zu C—N-Verbindungen acyclischer oder cyclischer Natur. Daneben können auch eine Anzahl cyclischer C—O- und C—S-Verbindungen erhalten werden. Bei der Darstellung der C—N-Verbindungen dienen sehr oft als Ausgangsmaterialien Ammoniak einerseits und Kohlenwasserstoffe gesättigter oder ungesättigter Art sowie auch Kohlenoxyd bzw. reaktionsfähige Carbonylverbindungen andererseits. Es werden dabei manchmal Reaktionsgemische erhalten, deren Zusammensetzung bei Verwendung gleicher Ausgangsmaterialien abhängt von der Reaktionstemperatur und der Art des benutzten Katalysators. So können z. B. aus Acetylen und Ammoniak nebeneinander erhalten werden: Blausäure, Nitrile, Pyridinbasen und Pyrrol. Ihr Mengenverhältnis wird bestimmt durch Katalysator und Reaktionstemperatur. Unter diesen Umständen ist eine strenge und vollständige Stoffabgrenzung in den einzelnen Abschnitten nur teilweise möglich.

II. Darstellung von Blausäure und Formamid.

Die Methoden zur Darstellung von Blausäure bestehen einerseits aus solchen, in denen eine C-haltige Komponente verknüpft wird mit einer N-haltigen unter Bildung der C—N-Bindung und andererseits aus solchen, in denen aus Substanzen mit schon vorhandener C—N-Bindung intramolekular Wasser abgespalten wird.

Zu den ersteren gehören die Blausäurebildung aus Kohlenoxyd und Ammoniak bzw. Stickstoff und Wasserstoff sowie solche Synthesen, die als C-Komponente Kohlenwasserstoffe gesättigter oder ungesättigter Art verwenden, wie Acetylen, Methan u. a. Die Verwendung gesättigter Kohlenwasserstoffe setzt voraus, daß durch Zugabe von Sauerstoff oder Verwendung von Stickoxyd der überschüssige Wasserstoff verbraucht werden kann. Bei einer Anzahl dieser Reaktionen, die im Endergebnis Blausäure liefern, entsteht möglicherweise intermediär Formamid. Dieses würde dann in weiterer Reaktion 1 Mol Wasser abspalten. Damit wäre ein Übergang gegeben zu den Blausäuresynthesen, die sich direkt des Formamids oder des Ammoniumformiats als Ausgangsmaterial bedienen.

A. MAILHE und F. DE GODON¹ leiteten wiederholt ein Gemenge von CO und NH₃ bei 430–450° über einen Thoriumoxydkatalysator. Sie erhielten HCN bzw. NH₄CN in fast quantitativer Ausbeute. Auch Aluminium- und Zirkonoxyd beschleunigen die Reaktion, die ohne Katalysator erst bei 600° beginnt.

Die *Badische Anilin- u. Soda-Fabrik*² benutzt für den gleichen Umsatz einen Katalysator aus glasartigem Al₂O₃, welcher aus gefällttem Aluminiumhydroxyd durch rasches Erhitzen dargestellt wird. Die Reaktion erfolgt erst bei 500–600°.

W. A. PLOTNIKOW und W. K. RASUMOW³ verwenden ein Gemisch von MgO und UO₂ oder MgO und Al₂O₃ als Katalysator. Auch aktive Kohle wirkt auf die Reaktion zwischen CO und NH₃ beschleunigend. Sie kann zu diesem Zweck auch mit Überzügen von Metallen oder Metalloxyden versehen werden bzw. mittels Hydraten, Carbonaten, Silicaten, Boraten der Alkali- oder Erdalkalimetalle und dergleichen alkalisiert werden⁴. G. BREDIG und E. ELÖD⁵ verwenden Verbindungen des Ce, Ti, Mo, U und V, Siliciumcarbid u. ä. einzeln oder im Gemisch als Katalysator. Als besonders zweckmäßig geben sie Mischungen von Co₂O₃ mit La₂O₃ oder Al₂O₃ an⁶. Für wesentlich halten diese Forscher auch, daß bei Verwendung eines indifferenten Trägers das Katalysatorgewicht wenigstens ein Zehntel des Gesamtgewichts von Träger und Katalysator beträgt⁷. Gearbeitet wird bei 500–600° unter Verwendung eines Überschusses von CO oder eines Zusatzes von Wasserstoff oder Stickstoff, um eine Spaltung des Ammoniaks zu unterdrücken. *Du Pont de Nemours & Co.* leiten CO und NH₃ unter Druck über einen Thoriumoxyd-Katalysator mit Zusatz einer geringen Menge Stickoxyd bei 400–500°⁸.

Nach C. BEINDL⁹ kann die Synthese der Blausäure statt direkt mit NH₃ in einem Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff erfolgen.

¹ Ann. Chimie (9) 13, 183 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 184.

² F. P. 568423, Chem. Zbl. 1924 II, 545.

³ Russ. P. 28902, 28903, Chem. Zbl. 1933 II, 3049.

⁴ Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt: E. P. 207820, Chem. Zbl. 1924 I, 1592; E. P. 574055, ebenda 1925 I, 898; E. P. 242685, ebenda 1926 I, 2150.

⁵ F. P. 574220, Chem. Zbl. 1925 I, 898.

⁶ Schwz. P. 116151, Chem. Zbl. 1926 II, 2848.

⁷ DRP. 550909, Chem. Zbl. 1932 II, 615.

⁸ E. P. 397852, Chem. Zbl. 1933 II, 3737.

⁹ Amer. P. 1492193, 1492194, Chem. Zbl. 1924 II, 1402.

W. FUCHS und H. VERBEEK¹ untersuchten die besten Bedingungen für die Herstellung von Tonerdekatalysatoren zur Blausäuresynthese aus CO und NH₃.

Eine Reihe von Verfahren zur Darstellung der Blausäure benutzt als C-haltige Komponente statt des Kohlenoxyds Kohlenwasserstoffe gesättigter oder ungesättigter Art. Der große Wasserstoffgehalt der gesättigten Kohlenwasserstoffe macht den Zusatz von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen wie NO notwendig. L. ANDRUSSOW² hat die katalytische Oxydation von Ammoniak-Methan-Gemischen durchgeführt. Die Reaktion verläuft nach der summarischen Gleichung:



Bei 1000° konnten über Platin als Katalysator rund 60% des Ammoniaks zu Blausäure umgesetzt werden.

E. ELÖD und H. NEDELMANN³ untersuchten ausführlich die Einwirkung von Stickoxyd auf Methan, Äthylen und Acetylen mit verschiedenen Katalysatoren bei 600÷1100°. Mit Acetylen konnten bei 970÷1070° Ausbeuten bis zu 75% erhalten werden. Die Blausäurebildung beim Methan setzt erst bei höherer Temperatur ein und liefert nur Ausbeuten bis zu 48,5%. Die Bildung aus Äthylen wurde systematisch an einem Aluminiumoxyd-Quarz-Katalysator untersucht. Als Höchstaussbeute wurden 66,2% (bezogen auf NO) erzielt. Äthylen und Acetylen können auch mit NH₃ statt mit NO umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft bei 800÷1100° über Quarz oder Tonerde⁴.

Als Katalysatoren für den Umsatz von Kohlenwasserstoffen mit NO werden ferner Mehrfachzeolithe⁵ benutzt sowie nichtporiger Quarz, dessen Oberfläche Platin oder Rhodium trägt⁶. Platin-Rhodium- und Platin-Palladium-Legierungen werden angewendet, um Kohlenwasserstoffe, auch Kokereigas und dergleichen mit NO bei 1200÷1400° umzusetzen⁷. Um die Kohlenstoffausscheidung zu unterdrücken, werden Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure oder Wasserdampf als Hilfs-gase zugesetzt. Nach C. BENDL⁸ eignen sich als Katalysator für den Umsatz von Kohlenwasserstoffen, Stickstoff und Sauerstoff Metalle, wie W, Ti, U, Mg, Al, Fe und Legierungen. Es ist zweckmäßig, ihnen etwas Alkalicarbonat zuzusetzen.

Nicht nur aliphatische, sondern auch cycloaliphatische und aromatische KW-Stoffe können zur katalytischen Blausäuregewinnung benutzt werden. Man leitet sie zu dem Zweck zusammen mit Ammoniak und Luft bei Temperaturen von 500÷1300° über Katalysatoren wie Pt, Ir, Au, Ag, Oxyde und Phosphate der seltenen Erden sowie des Al, Fe u. ä.⁹

Bei der Verwendung von Benzol, Teeren und Mineralölen zur Blausäuresynthese werden diese Körper mit Ammoniak bei 500÷1200° über Katalysatoren aus Aluminium- oder Thoriumoxyd geleitet. Der benutzte Katalysator kann durch Glühen im Sauerstoff- oder sauerstoffhaltigen Gasstrom regeneriert werden¹⁰. Als Kontakte werden weiter Gemische von körnigem Al₂O₃ und

¹ Ind. Engng. Chem. 27, 410 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 278.

² Angew. Chem. 48, 593 (1935).

³ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 217 (1927).

⁴ G. BREIDIG, E. ELÖD: DRP. 548798, Chem. Zbl. 1932 I, 3498.

⁵ Selden Co.: Amer. P. 1920795, Chem. Zbl. 1933 II, 2327.

⁶ Canadian Ind. Ltd.: Can. P. 373662, Chem. Zbl. 1933 I, 250; Can. P. 377143, ebenda 1933 I, 1254.

⁷ Du Pont de Nemours: F. P. 781239, Chem. Zbl. 1935 II, 2581.

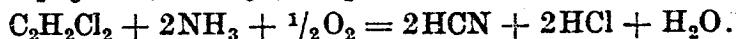
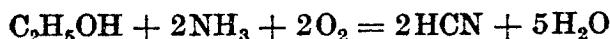
⁸ Ö. P. 116253, Chem. Zbl. 1930 I, 2968.

⁹ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 715052, Chem. Zbl. 1932 I, 1439; F. P. 40993, ebenda 1932 II, 3473.

¹⁰ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 555056, Chem. Zbl. 1933 I, 3366; DRP. 561484, ebenda 1933 I, 4036.

körnigem geschmolzenen Quarz sowie mit Al_2O_3 überzogener Bimsstein oder Koks empfohlen¹.

An Stelle der Kohlenwasserstoffe oder neben diesen können auch Derivate benutzt werden, die Sauerstoff oder Halogen enthalten, so z. B. Methanol, Äthanol, Aldehyde, Phenole, Carbonsäuren, Dichloräthan, Dichloräthylen u. a.² Man leitet z. B. 50 Vol. bei 27° mit Methanol gesättigte Luft und 10 Vol. NH_3 bei 820–850° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 cm/sek durch feinmaschige Netze aus Pt mit 10% Rh. Man erhält über 50% Ausbeute, berechnet auf NH_3 . Äthanol ist ebenso verwendungsfähig. Die Umsätze vollziehen sich nach den Gleichungen:



Für die Bildung von Blausäure aus Formamid bzw. Ammoniumformiat³ kann kleinporiges Aluminiumoxyd von glasiger Oberfläche dienen, ferner ZrO_2 und Th_2O_3 ⁴. Formamid und Ammoniumformiat bzw. ein Gemisch beider können, rasch auf 400–900° erhitzt, über Quarz oder Bimsstein praktisch vollständige Ausbeuten an Blausäure⁵ ergeben. Die Formamid- oder Formiatdämpfe können auch über metallische Katalysatoren bzw. durch Röhren aus solchen Metallen geleitet werden, die eine entsprechende katalytische Wirksamkeit aufweisen, wie z. B. Eisen, Nickel oder Aluminium⁶.

Mit engen Röhren, welche nichtporige Katalysatoren enthalten oder aus ihnen bestehen, können bei Verwendung von Phosphorbrenze oder besonders Messing bei Temperaturen zwischen 450 und 650° aus Formamiddämpfen Ausbeuten bis zu 92% Blausäure erzielt werden⁷. Eine starke Verdünnung der Formamid- oder Formiatdämpfe mit NH_3 oder indifferenten Gasen scheint sich günstig auszuwirken⁸. Der Zerfall von Formamid in CO und NH_3 bei erhöhten Temperaturen über Katalysatoren kann zurückgedrängt werden, wenn als Katalysatoren Zeolithe, Permutite, Chlorcalcium, Aktivkohle u. ä. benutzt werden⁹. Die Darstellung der Blausäure kann auch so vorgenommen werden, daß Formamiddämpfe über erhitzte Metallflächen geleitet werden, welche eine dünne anhaftende Haut eines katalytisch wirksamen Metalloxyds tragen¹⁰. Als vorteilhaft haben sich ferner geschmolzene Metalloxyde wie Manganoxyd zur Begünstigung der Wasserabspaltung erwiesen¹¹.

Formamid- und Formiatdämpfe können auch in Verdünnung mit NH_3 , N_2 oder CO in feiner Verteilung durch Schmelzen von Blei oder Zinn oder deren Legierungen bei 300–600° geleitet werden. Die entstandene Blausäure wird durch Ausfrieren oder Absorption in Alkalilauge gewonnen¹².

¹ Koppers Co. of Delaware: Amer. P. 1872923, Chem. Zbl. 1932 II, 2727.

² I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 577339, Chem. Zbl. 1933 II, 781; F. P. 42610, ebenda 1933 II, 2748.

³ BASF: E. P. 220771, Chem. Zbl. 1925 I, 575; F. P. 576392, ebenda 1925 I, 1242; E. P. 233080, ebenda 1926 I, 492. — I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 485989, ebenda 1930 I, 435; DRP. 510407, ebenda 1930 II, 3849.

⁴ Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 305816, Chem. Zbl. 1929 II, 218.

⁵ BASF: F. P. 606843, Chem. Zbl. 1928 II, 2222.

⁶ BASF: F. P. 33225, Chem. Zbl. 1929 I, 143.

⁷ Roeßler & Haßlacher Chem. Co.: Amer. P. 1675366, Chem. Zbl. 1928 II, 1151.

⁸ Roeßler & Haßlacher Chem. Co.: Amer. P. 1608700, Chem. Zbl. 1927 I, 1066. — I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 269166, ebenda 1927 II, 740.

⁹ I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 617953, Chem. Zbl. 1927 II, 168; E. P. 279530, ebenda 1928 I, 975.

¹⁰ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2042451, Chem. Zbl. 1936 II, 1614.

¹¹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2086507, Chem. Zbl. 1937 II, 2750; E. P. 469563, ebenda 1937 II, 3381; E. P. 470406, ebenda 1937 II, 3813.

¹² I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 368437, Chem. Zbl. 1932 II, 1236.

An Stelle des Formamids können Gemische von Ameisensäureestern und Ammoniak benutzt werden¹. Die Reaktion führt je nach der Geschwindigkeit des Gasstromes sowie der Reaktionstemperatur zu verschiedenen Ergebnissen. Bei großer Geschwindigkeit des Gasstromes, bei Temperaturen unter 200° etwa sowie einem Gasmischungsverhältnis von 4 Vol. NH₃ auf 2 Vol. Methylformiat wird Formamid als Hauptprodukt gebildet. Leitet man dagegen ein Gemisch von 2 Vol. Methylformiatdampf und 80 Vol. NH₃ pro Stunde über auf 260° erhitztes Al₂O₃, so entsteht in 95proz. Ausbeute Ammoniumcyanid². Methylformiat kann auch durch Äthylformiat ersetzt werden³. Außer Al₂O₃ können ThO₂, Aluminiumphosphat, Zeolithe und Silicagel verwendet werden.

Die Theorie der Blausäurebildung aus den verschiedenen Komponenten ist von mehreren Forschern in einer Reihe von Arbeiten behandelt worden⁴.

Wie aus dem letzten Beispiel bereits hervorgeht, hängen die katalytische Bildung von Blausäure und von Formamid eng zusammen. Man hat es in einer Reihe von Fällen in der Hand, allein durch Änderung der Gasgeschwindigkeit oder der Reaktionstemperatur bei sonst gleichen Ausgangsmaterialien und gleichen Katalysatoren die Reaktion im Sinne einer überwiegenden Blausäure- oder einer überwiegenden Formamid- bzw. Ammoniumformiatbildung zu lenken. Liefert die Reaktion zwischen CO und NH₃ bei Temperaturen oberhalb 400° gute Ausbeuten an Blausäure, so erhält man bei Temperaturen unterhalb 200° bei sonst sehr ähnlichen Verhältnissen Formamid oder Ammoniumformiat. Nach K. H. MEYER⁵ läßt man CO und NH₃ oberhalb 100° unter hohem Druck und in Gegenwart von Katalysatoren, wie Bimsstein, Tonerde, Kupfer u. a., aufeinander einwirken. Wenn bei der Reaktion Wasser zugegen ist, so entsteht ein Gemisch von Formamid und Ammoniumformiat bzw. letzteres allein.

Die Bildung von Formamid aus CO und NH₃ kann auch in alkoholischer Lösung unter Druck und in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden. Die Katalysatoren werden hergestellt durch Einwirkung von BaO auf Alkohole, wie Methanol, Äthanol u. ä. Feuchtigkeit und Kohlensäure müssen ausgeschlossen werden⁶.

(Über Technik des Verdampfens von Formamid für die Blausäuresynthese sowie dessen nichtkatalytische Darstellung siehe Anm.⁷.)

Am Stickstoff substituierte Formamid-Derivate können durch Umsetzung von CO, NH₃ sowie einem Alkohol bei 150 ÷ 350° unter Drucken von 300 ÷ 1000 at erhalten werden⁸. Als Katalysatoren werden schwache Säuren oder starke Basen verwendet. Methanol als Alkohol und Kaliumacetat als Katalysator liefern unter solchen Bedingungen Mono- und Dimethylformamid.

¹ I.G. Farbenindustrie AG.: Schwz. P. 115702, Chem. Zbl. 1926 II, 2849.

² BASF: E. P. 254787, F. P. 597516, Chem. Zbl. 1926 II, 2849.

³ I.G. Farbenindustrie AG.: Schwz. P. 118151, Chem. Zbl. 1927 I, 2688.

⁴ L. ANDRUSSOW: Angew. Chem. 48, 593 (1935). — I. J. ADADUROW: Ukrainisch. chem. J. 11, 237 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 3946. — P. W. SIMAKOW: J. russ. physik.-chem. Ges. 61, 997 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 1890. — E. ELÖD, H. NEDELMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 217 (1927). — G. ESZDIG, E. ELÖD: Ebenda 36, 991 (1930).

⁵ DRP. 390798, Chem. Zbl. 1924 I, 1868. — BASF: F. P. 553619, ebenda 1924 I, 1868.

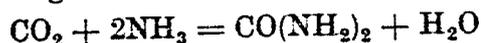
⁶ Bergwerksverband z. Verw. v. Schutzr. der Kohlentechnik: DRP. 674149, Chem. Zbl. 1939 I 5044; DRP. 674966, ebenda 1939 II, 526.

⁷ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 475366, Chem. Zbl. 1929 I, 3142. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1934433 1934485 ebenda 1934 I 943—944.

⁸ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2204371, Chem. Zbl. 1941 I, 278.

III. Darstellung von Harnstoff.

Die Synthese des Harnstoffes läßt sich in einfacher Weise aus Kohlensäure und Ammoniak durchführen¹. Letzteres wird auf katalytischem Wege aus Wasserstoff und Stickstoff gewonnen. Die aus dem Katalyseraum tretenden Gase vermischt man — unter Aufrechterhaltung ihres Druckes — mit Kohlensäure derart, daß sich eine Temperatur von 150 ÷ 250° einstellt. Nach erfolgter Bildung und Abscheidung des Harnstoffes werden die Restgase nach Kühlung und Reinigung erneut in den Katalyseraum zur Erzeugung von Ammoniak geleitet. Die Menge der zugegebenen Kohlensäure wird zweckmäßig geringer gewählt, als der Gleichung



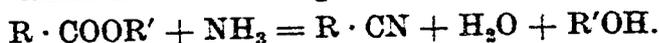
entspricht, da so die abziehenden Gase leichter für die erneute NH_3 -Darstellung dienen können. Den Umsatz zwischen dem Ammoniak und der Kohlensäure läßt man zweckmäßigerweise in Gegenwart von Tonerde oder Kaolin vor sich gehen. Der gebildete Harnstoff kann dann nach der Kondensation zusammen mit dem gebildeten Wasser abgelassen werden.

Der Umsatz zwischen Kohlensäure und Ammoniak ist auch ohne Gegenwart besonderer Katalysatoren durchgeführt worden².

IV. Darstellung von Nitrilen.

Die katalytische Darstellung von Nitrilen kann aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien mit Erfolg durchgeführt werden. Als C-Komponente sind benutzt worden Aldehyde, Ester, Äther, Säuren, Säureamide, Säurechloride, Acetylen und ähnliche Kohlenwasserstoffe. Als N-Komponente finden Ammoniak, Amine und Blausäure Anwendung.

A. MAILHE³ leitete die Dämpfe von Estern organischer Säuren mit NH_3 über Al_2O_3 bei 480 ÷ 500° oder über ThO_2 bei 470 ÷ 480°. Dabei wurden in guter Ausbeute Nitrile erhalten nach der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Es konnten auf diese Weise dargestellt werden: Acetonitril aus z. B. Essigsäuremethylester, Propionitril aus Propionsäureäthylester, ferner Butyronitril, Isovaleronitril, Nonylnitril, Capronitril, Benzonnitril, Benzylcyanid, Tolunitrile, Phenylacetonitril sowie α - und β -Naphthonitril. Das Verfahren ist allgemein anwendbar und eignet sich sowohl für aliphatische wie auch aromatische Substanzen. Die Ausbeuten sind manchmal sehr gut. Auch ungesättigte Nitrile können erhalten werden. Crotonsäureäthylester liefert bei 490 ÷ 500° mit NH_3 über Al_2O_3 oder ThO_2 Crotonsäurenitril. Entsprechend werden dargestellt: Ölsäure-, Elaidinsäure-, Zimtsäure⁴, Palmitin- und Stearinsäure-nitril⁵.

Aldehyde hat A. MAILHE⁶ in Nitrile übergeführt durch Leiten ihrer Dämpfe mit NH_3 über ThO_2 bei 420 ÷ 440°. Als Nebenprodukt entstehen reichliche

¹ LUIGI CASALE: Can. P. 259273, E. P. 241123, F. P. 599404, Schwz. P. 118716, Chem. Zbl. 1927 II, 168.

² BASF: F. P. 538804, Chem. Zbl. 1923 II, 744; Amer. P. 1453069, ebenda 1924 I, 1868.

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 166, 36 (1918); Chem. Zbl. 1918 I, 1152; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 166, 121 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 110; Bull. Soc. chim. France (4) 23 232 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 701; Caoutchouc et Guttapercha 15, 9545 (1918); Chem. Zbl. 1920 I, 114.

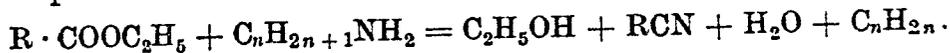
⁴ A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 27, 226 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 85.

⁵ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2205076, Chem. Zbl. 1941 I, 278.

⁶ Chem. Zbl. 1920 I, 114.

Mengen von Wasserstoff. Ebenso konnte er Nitrile erhalten, indem er Säurechloriddämpfe mit NH_3 über Al_2O_3 bei $490 \div 500^\circ$ führte. Es sind so mit Leichtigkeit dargestellt worden: Benzonitril, Isovaleronitril, Isobutyl- und Propionitril. K. F. SCHMIDT¹ hat Acetonitril und Benzonitril aus den zugehörigen Aldehyden in benzolischer Lösung hergestellt mittels Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart saurer Kondensationsmittel, wie konzentrierter H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl -Gas, PCl_5 , POCl_3 , SbCl_3 u. a. Die Ausbeuten betragen beim Acetonitril (aus Acetaldehyd) 64%, neben 20% N-Methylformamid, beim Benzonitril (aus Benzaldehyd) 70% neben 13% Formanilid.

Auch primäre Amine können mit Säureestern zu Nitrilen kondensiert werden²:



Aus Benzoesäuremethylester und Äthylamin wurden bei 500° über Al_2O_3 Benzonitril neben Methanol und einem Gasmisch aus 1 Vol. H_2 und 4 Vol. C_2H_4 erhalten. Ebenso wurden dargestellt: *p*-Tolunitril, Isovaleronitril, Benzonitril und Isobutyronitril.

Sämtliche bisher zitierten Arbeiten von A. MAILHE auf dem Gebiet der Nitrilsynthese sind in einer zusammenfassenden Arbeit behandelt worden³.

Nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie AG.⁴ lassen sich Nitrile erhalten, indem man die Dämpfe ameisensaurer primärer Amine bzw. deren Derivate bei Temperaturen von $400 \div 450^\circ$ über hochporöse Kontakte wie aktive Kohle oder Silicagel leitet. Die ameisensauren Amine können dabei ersetzt werden durch Gemische von Ameisensäureestern und Aminen oder auch durch die entsprechenden Formamide. *m*-Toluidinformiat gibt bei 450° über Silicagel *m*-Tolunitril. Formyl-*o*-toluidin liefert *o*-Tolunitril. Anilin gibt zusammen mit Ameisensäuremethylester über aktiver Kohle bei $420 \div 430^\circ$ Benzonitril. Benzylaminformiat gibt bei $430 \div 450^\circ$ über Silicagel Benzylcyanid. Die Ausbeuten in den genannten Beispielen sind durchweg gut.

Mit der Frage der größten Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren bei der Herstellung von Nitrilen aus Säuren bzw. Estern und NH_3 haben sich J. A. MITCHELL und E. E. REID⁵ umfassend beschäftigt. Sie fanden, daß Kieselsäuregel den Oxyden des Aluminiums und Thoriums vorzuziehen ist. Alle aliphatischen Säuren bis zur Heptylsäure sowie Phenylelessigsäure und Hydrozimtsäure konnten leicht umgesetzt werden. Die Ausbeuten aus Säuren und Estern sind gleich gut, jedoch wird in letzterem Falle der Katalysator schneller unwirksam. Die Ausbeuten in den einzelnen Fällen betragen: Acetonitril aus Essigsäure 97%, Propionitril 88%, Butyronitril aus Buttersäure 94%, *n*-Valeronitril 81%, Isovaleronitril 94%, *n*-Capronitril 90%, *n*-Heptylsäurenitril 94%, Lauronitril 55%, Phenylacetonitril 87%, β -Phenylpropionitril 81%, Benzonitril aus Benzoesäureäthylester 77%.

Aliphatische Dinitrile sind darstellbar⁶ aus entsprechenden Diamiden von Säuren mit mindestens 3-C-Atomen, indem man diese allein oder in wässrigem Ammoniak mit überschüssigem NH_3 behandelt in Gegenwart von Katalysatoren, die aus einer Sauerstoffsäure eines Metalls der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems oder einem entsprechenden Salz, wie z. B. Ammoniummolybdat, bestehen. Man leitet bei $150 \div 200^\circ$ so lange einen NH_3 -Strom durch, bis kein

¹ Amer. P. 1564631, Chem. Zbl. 1926 I, 2511; E. P. 250897, ebenda 1927 I, 1368.

² A. MAILHE: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 170, 813 (1920); Chem. Zbl. 1920 I, 889.

³ Ann. Chimie (9) 13, 183 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 184.

⁴ DRP. 482943, Chem. Zbl. 1929 II, 3186.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 53, 321 (1931).

⁶ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2132849, Chem. Zbl. 1939 I, 1061.

Wasser mehr entweicht. Im Vakuum bei 1—4 mm wird dann das Reaktionsgemisch fraktioniert.

In ähnlicher Weise können Dinitrile von ringförmigen *o*- oder *peri*-Dicarbonsäuren erhalten werden¹. Als Ausgangsmaterialien dienen deren Anhydride, Imide, Mono- oder Diamide. In Gegenwart von NH_3 läßt man sie bei Temperaturen von $450\div 550^\circ$ am Katalysator in Reaktion treten. Katalytisch wirksam sind hier: Al-Phosphat, Al-Silicat, Al-Borat, Al-Arseniat, ferner entsprechende Salze des Cr, W, Mo und U.

Aus aliphatischen Äthern können mit Blausäure ebenfalls Nitrile hergestellt werden². Als Katalysator werden Aluminiumoxyd und -hydroxyd bestimmter Zubereitung benutzt. Eine Mischung aus 1 g-Mol HCN und 2,5 g-Mol Dimethyläther ergibt, bei 290° über peptisiertes Aluminiumoxyd geleitet, eine Ausbeute von etwa 90% Acetonitril (berechnet auf die angewandte Menge Blausäure). Diäthyläther ergibt bei 320° mit granuliertem Aluminiumhydroxyd Propionitril.

In reichlicher Anzahl sind Verfahren ausgearbeitet worden, welche die katalytische Gewinnung von Nitrilen aus Acetylen und Ammoniak mit oder ohne weitere Zusätze bezwecken. Acetylen und Ammoniak, in äquimolekularen Mengen bei $350\div 380^\circ$ über Bauxit geleitet³, liefern 50% des angewendeten Acetylens an Acetonitril. Als Nebenprodukte entstehen Pyridinbasen und dergleichen.

Von Bedeutung für die Nitrilausbeute ist der Feuchtigkeitsgehalt des Gasgemisches bzw. des Katalysators. Es muß deswegen eine vollständige Entwässerung des Katalysators während der Reaktion vermieden werden. Andererseits kann dem Gasgemisch von vornherein Wasserdampf zugesetzt werden⁴. Eine noch günstigere Wirkung gegenüber Bauxit haben Katalysatoren aus natürlich vorkommenden hydratischen Eisenoxyden, wie Brauneisenerz oder Limonit⁵. Die Ausbeuten sind hier — bei sonst gleichen Bedingungen — größer als bei Verwendung von Bauxit.

Ein Gemisch aus 4 Teilen C_2H_2 und 3 Teilen NH_3 liefert, bei 450° über einen aus aktiver Kieselsäure und Zinknitrat sowie Thoriumnitrat bei 500° dargestellten Katalysator geleitet, ein Kondensat, welches etwa 75% Acetonitril enthält⁶. Für die Gewinnung von Acetonitril eignen sich besonders Zinkkatalysatoren, die entweder für sich allein oder auf Träger niedergeschlagen verwendet werden können. Bei Verwendung eines Zinksulfat-Silicagel-Katalysators läßt sich die Ausbeute an Acetonitril bis auf 95% erhöhen⁷. Die Verwendung von Pyrit als Katalysator ergibt neben anderen stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen geringe Mengen Acetonitril⁸. Die Ausbeute an Nitril wird auch dadurch in günstigem Sinne beeinflusst, daß solche Katalysatoren verwendet werden, welche Metalle enthalten, die die Kohlenstoffbildung aus dem Acetylen möglichst unterdrücken. Hierzu ist z. B. ein Zn-Au-Katalysator geeignet. Bei 450° liefert er aus C_2H_2 und NH_3 etwa 80% Nitrile⁹.

¹ Gesellschaft für chemische Industrie in Basel: Schwz. P. 205159, Chem. Zbl. 1940 I, 290; F. P. 847296, ebenda 1940 I, 3851.

² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 799091, Chem. Zbl. 1936 II, 2228.

³ Chem. Fabr. Rhenania: F. P. 524958, Chem. Zbl. 1922 II, 203. — Schwz. P. 95371, Ö. P. 88669, ebenda 1923 II, 191; DRP. 365432, ebenda 1923 II, 408; DRP. 387962, ebenda 1924 I, 2399.

⁴ Rhenania Verein chem. Fabr. AG.: DRP. 382091, Chem. Zbl. 1924 I, 2398.

⁵ Rhenania Verein chem. Fabr. AG.: DRP. 415684, Chem. Zbl. 1925 II, 1563.

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 477049, Chem. Zbl. 1929 II, 797. — F. P. 558614, ebenda 1929 II, 1592.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 558565, Chem. Zbl. 1932 II, 3786.

⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 326795, Chem. Zbl. 1930 II, 625.

⁹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 503133, Chem. Zbl. 1930 II, 2056.

Von besonderer Bedeutung für die Nitrilausbeute sowie für die Unterdrückung der Entstehung heterocyclischer Basen ist die Geschwindigkeit des Gasstroms über dem Katalysator. Große Strömungsgeschwindigkeit und damit kurze Berührungszeit mit dem Katalysator bedingen bevorzugte Bildung heterocyclischer N-Basen, geringe Strömungsgeschwindigkeit läßt überwiegend Nitril entstehen. Dabei ist auch ein Zusatz von Wasserdampf, Wasserstoff oder Stickstoff zu dem Reaktionsgemisch günstig. So wird z. B. eine Mischung von je 10 Vol. NH_3 und C_2H_2 , 30 Vol. H_2 und 5 Vol. N_2 bei 450° mit 70 l Geschwindigkeit je Stunde und Liter Katalysator über Silicagel-Zinksulfat geleitet. Das Reaktionsprodukt enthält 95% Acetonitril¹. Ähnlich läßt sich aus C_2H_2 und Methylamin über Silicagel-Zinkchlorid bei $360\text{--}380^\circ$ ein Produkt mit 70% Propionitril darstellen.

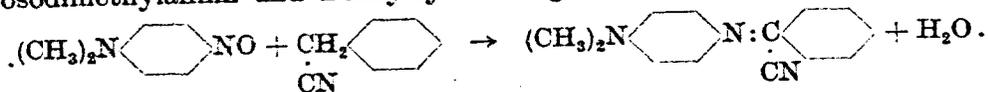
Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man mit Silicagel- $\text{ZnO}\cdot\text{ThO}_2$ - oder $\text{Wo-Oxyd}\cdot\text{Cr-Oxyd}$ -Katalysatoren arbeitet². Die Verwendung von primären oder sekundären aliphatischen Aminen an Stelle von NH_3 führt zu höheren Nitrilen. So ergibt ein Gemisch von 10 l N_2 , 15 l C_2H_2 und 10 l feuchtem Diäthylamin je Liter Kontakt und Stunde, über einen Kontakt aus $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 +$ wenig MgCl_2 bei 400° geleitet, ein Produkt, das etwa 25% Propio- und Butyronitril enthält³.

V. Darstellung von Ketimiden.

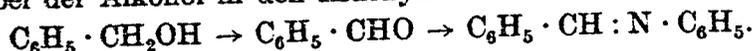
Ketone lassen sich nach G. MIGNONAC⁴ in verschiedenen Fällen leicht in die zugehörigen Ketimide verwandeln, indem man ihre Dämpfe im Gemisch mit NH_3 bei $300\text{--}400^\circ$ über Thoriumoxyd leitet. Aus dem Reaktionsprodukt, das am besten in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen wird, wird das Ketimid durch Überführung in das Chlorhydrat mittels HCl -Gas von dem unveränderten Keton getrennt. Es können so dargestellt werden: Methylphenylketimid, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus Acetophenon und NH_3 bei $380\text{--}390^\circ$; Äthylphenylketimid, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, in entsprechender Weise; Cyclohexylketimid, $(\text{CH}_2)_5\text{C}:\text{NH}$, aus Cyclohexanon bei $300\text{--}330^\circ$; Diphenylketimid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NH}$ aus Benzophenon bei $380\text{--}390^\circ$ in annähernd quantitativer Ausbeute. Rein aliphatische Ketimide konnten nach dieser Methode nicht gewonnen werden.

VI. Darstellung von Schiff'schen Basen.

Aromatische Nitroverbindungen lassen sich mit geeigneten Methylenderivaten nach P. EHRlich und F. SACHS⁵ leicht in Gegenwart von Alkali kondensieren. Einige Tropfen Natronlauge genügen, um die Kondensation zwischen Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid augenblicklich auszulösen:



Nach K. W. ROSENmUND⁶ kann Benzalanilin aus Benzylalkohol und Anilin in 100proz. Ausbeute hergestellt werden, indem man die beiden Komponenten in Nitrobenzol in Gegenwart von eisenhaltigem Al_2O_3 erhitzt. Intermediär wandelt sich dabei der Alkohol in den Aldehyd um:



¹ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332 258, Chem. Zbl. 1930 II, 2575. — F.P. 38 072, ebenda 1931 II, 312; vgl. auch Belg. P. 366 696, ebenda 1933 I, 3004.

² I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 526 798, Chem. Zbl. 1931 II, 905.

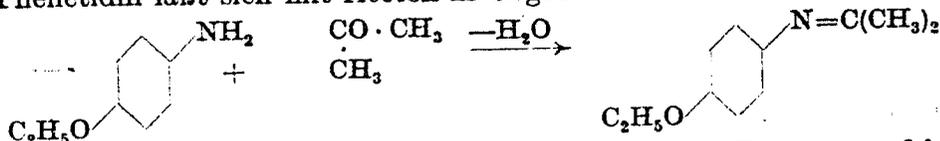
³ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 528 897, Chem. Zbl. 1931 II, 1490.

⁴ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 169, 237; Chem. Zbl. 1919 III, 1005.

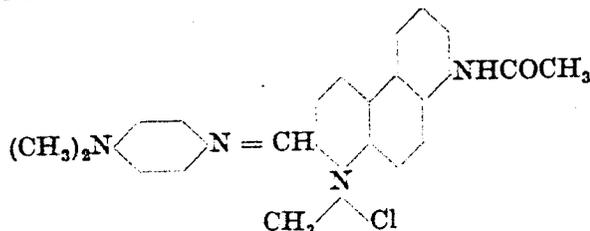
⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 82, 2341 (1899).

⁶ Z. angew. Chem. 38, 145 (1925).

p-Phenetidin läßt sich mit Aceton in Gegenwart von Jod¹ kondensieren:



C. H. BROWNING und Mitarbeiter² stellten SCHIFFSche Basen vom folgenden Typ her:

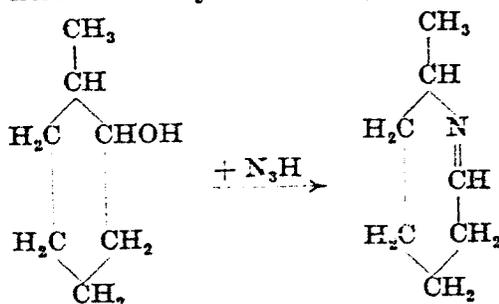


Gewonnen wurden derartige Verbindungen durch Kondensation der entsprechenden Nitrosoverbindungen mit den quaternären Salzen der Chinaldinderivate in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin; im vorliegenden Falle also aus *p*-Nitrosodimethylanilin und 8-Acetyl-amino- β -naphthochinaldinmethochlorid.

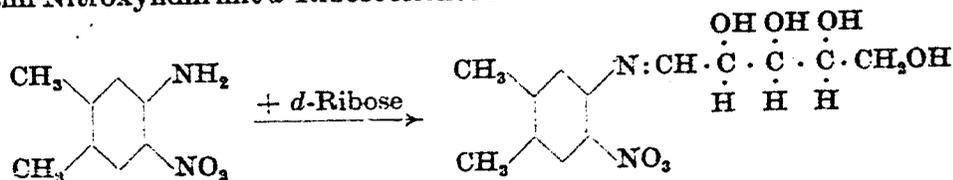
SCHIFFSche Basen lassen sich ferner nach einer eigentümlichen Reaktion von K. F. SCHMIDT und W. KLAVEHN³ erhalten. Sie besteht darin, daß man Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von Katalysatoren, wie konzentrierter H_2SO_4 , SOCl_2 , SnCl_4 u. a., auf solche Verbindungen einwirken läßt, die eine Doppelbindung, ein Hydroxyl oder ein Halogenatom tragen. Je nach der Art dieser Verbindungen erhält man direkt SCHIFFSche Basen oder auch nur deren Spalt- oder Umwandlungsprodukte. Benzhydrol, in benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure gelöst und mit Thionylchlorid versetzt, liefert in 90proz. Ausbeute Benzalanilin:



o-Methylcyclohexanol liefert N-Dehydro-2-methylhexamethylen-imin:



R. KUHN und R. STRÖBELE⁴ haben gefunden, daß *o*-Nitranilinglucoside leicht dargestellt werden können, wenn Katalysatoren wie Salmiak, Methylammoniumchlorid u. ä. zugegen sind. Fehlen diese, so findet praktisch keine Reaktion statt. So kann Nitroxylidin mit *d*-Ribose leicht zur SCHIFFSchen Base kondensiert werden:



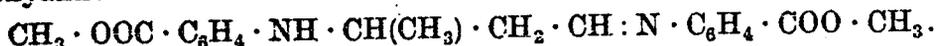
¹ Eastman Kodak Co.: Amer. P. 1701144, Chem. Zbl. 1929 I, 2587.

² Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 103, 404 (1928); Chem. Zbl. 1929 I, 1827.

³ DRP. 583565, Chem. Zbl. 1934 I, 946.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1767 (1935); Chemiker-Ztg. 61, 18 (1937).

In Gegenwart von Sublimat kann Acetylen mit Aminobenzoesäureestern kondensiert werden unter Bildung SCHIFFScher Basen¹. So entsteht aus Anthranilsäuremethylester und Acetylen 2-Carbomethoxyanilinobutyraldehyd-2-carbomethoxyanil:



K. C. PANDYA, T. S. SODHI und R. K. MEHRA² haben die Kondensation von Aldehyden mit Säureamiden untersucht und gefunden, daß die dabei entstehenden Kondensationsprodukte in Gegenwart von Basen wie Pyridin, Piperidin und Luti-din viel leichter gebildet werden und daß ferner reinere Produkte als ohne diese Katalysatoren entstehen.

VII. Darstellung von Diazoverbindungen.

H. SCHMID³ fand bei einer Untersuchung des Mechanismus der Diazotierung, daß Cl⁻- und besonders Br⁻-Ionen die Diazotierung wesentlich beschleunigen. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in der Weise vorgenommen, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabschnitten nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge unterbrochen und das entstandene Oxyazobenzol photometrisch bestimmt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Schwefelsäure- bzw. Salzsäure-Konzentration (in niederen Konzentrationsbereichen) ab. Hervorgerufen wird dieser Umstand dadurch, daß die Wasserstoffionen eine negativ katalysierende Rolle spielen. Höhere Schwefelsäurekonzentrationen wirken gleichsinnig. Dagegen findet bei höheren Salzsäurekonzentrationen allmählich eine Beschleunigung des Diazotierungsvorganges statt, die hervorgerufen wird durch eine positive Chlorionenkatalyse. Die Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung setzt sich ab etwa 0,14 Mol pro Liter zusammen aus der Geschwindigkeit, die in schwefelsaurer Lösung gleicher Wasserstoffionenkonzentration beobachtet wird, und aus der Geschwindigkeit der Chlorionenkatalyse. Es geht aus diesen Tatsachen der „katalytisch-polare“ Charakter der Salzsäure hervor, bei welchem dem H-Ion der negative, dem Cl-Ion der positive Einfluß zukommt. Für die Diazotierung in salzsaurer Lösung wird eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt, welche die beschleunigende Wirkung des Cl-Ions und die verzögernde Wirkung des H-Ions erkennen läßt:

$$v = k'[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} + k''[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HNO}_2][\text{Cl}^-].$$

Bei der entsprechenden Untersuchung mit Bromwasserstoffsäure konnte festgestellt werden, daß der Geschwindigkeitskoeffizient mehr als 100mal so groß ist als der der Chlorionenkatalyse. Deswegen wird durch die Bromionen der verzögernde Einfluß der Wasserstoffionen bei weitem kompensiert.

N. S. KOSLOW⁴ hat die Diazotierung von Aminen in Gegenwart von Stanno-verbindingen untersucht. Er fand dabei, daß normalerweise schwer diazotierbare *o*- und *p*-Aminophenole, wie z. B. 1-Amino-2-oxynaphthalin-8-sulfosäure und 1-Amino-2-oxy-4-cyannaphthalin, ohne Schwierigkeit diazotiert werden können, wenn geringe Mengen Stanno-chlorid zugegen sind. Diazoniumlösungen,

¹ N. Koslow, P. FEDOSSEJEW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 7 (69), 51 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 2528.

² Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 7, 361, 376 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 2734.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 421 (1937); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 626 (1937).

⁴ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 7 (69), 1635 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 3597.

die in dieser Weise hergestellt worden sind, zeigen außerdem eine erhöhte Beständigkeit. Es wurde weiterhin beobachtet, daß die Gegenwart geringer Mengen Stannosalz die Kupplungsfähigkeit der Diazoniumverbindungen steigert und die Entstehung reiner und einheitlicher Produkte begünstigt. Stannisalze zeigen die beschriebenen Wirkungen nicht.

VIII. Darstellung von O-Heterocyclen.

Furanderivate können aus vielen natürlich vorkommenden Substanzen dargestellt werden. Es hat sich herausgestellt, daß z. B. die Gewinnung von Furfurol durch Hydrolyse von Pentosen oder pentosehaltigen Produkten sehr erleichtert wird, wenn Zusätze verdünnter Säuren erfolgen. So erhielten W. E. STONE und B. TOLLENS¹ aus Arabinose und ähnlichen Ausgangsmaterialien mit heißer verdünnter Schwefelsäure Furfurol.

Furfurol kann auch aus pentosanhaltigen Rohstoffen in kontinuierlichem Betriebe durch Destillation mit 0,5 n-H₂SO₄ erhalten werden². Die Bildungsgeschwindigkeit des Furfurols wird nach B. S. GROTH und G. H. BLOMQVIST durch die H-Ionenkonzentration der Reaktionsflüssigkeit wesentlich beeinflußt³. P. A. ASCHMARIN und T. A. WASSILKOWA⁴ haben den katalysierenden Einfluß quantitativ untersucht und gefunden, daß die katalytische Wirkung der Anionen schwacher Säuren in saurem Medium in erster Annäherung der Konzentration der Anionen proportional ist, und daß das stärkere Anionalkali auch die stärkere katalytische Wirkung ausübt.

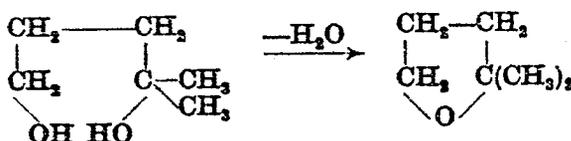
F. ZUMSTIEN⁵ empfiehlt als Katalysator für die Furfurolgewinnung aus pentosehaltigen Stoffen ein Gemisch von Schwefelsäure und Aluminiumsulfat oder auch ein Gemisch von Schwefelsäure und Al₂O₃.

Zur Beschleunigung der Furfurolbildung kann auch Salzsäure in Gegenwart von Kochsalz und Toluol benutzt werden. Das Furfurol geht in die Toluol-schicht, die dann abgetrennt und fraktioniert wird⁶.

R. E. LUTZ und Mitarbeiter⁷ haben das 2,5-Di-*p*-brom-phenyl-3-phenylfuran dargestellt, indem sie das entsprechende Äthan mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig konzentrierter H₂SO₄ behandelten.

Eine Totalsynthese des Furans hat A. TSCHITSCHIBABIN⁸ durchgeführt. Er leitete ein Gemisch von Acetylen und Wasserdampf über Al₂O₃ bei 400 ÷ 425°. Das Kondensat enthielt Furan.

Hydrierte Furane werden erhalten, wenn geeignete 1,4-Diole mit wasser- abspaltenden Mitteln behandelt werden. 2-Methylpentandiol-(2, 5) läßt sich nach A. FRANKE und M. KOHN⁹ durch kurzes Kochen mit 10proz. Schwefelsäure in 2,2-Dimethyltetrahydrofuran überführen:



¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2150 (1888); Liebigs Ann. Chem. 249, 227 (1888).

² Kemiska Kontrollbyran Aktiebolag: DRP. 583 324, Chem. Zbl. 1938 II, 3050. Ferner: Henkel & Cie. G.m.b.H.: DRP. 699 944, ebenda 1941 I, 1740.

³ Schwed. P. 78 309, Chem. Zbl. 1934 II, 2749.

⁴ Bull. Biol. Méd. exp. USSR 4, 363 (1937); Chem. Zbl. 1939 II, 415.

⁵ DRP. 642 246, Chem. Zbl. 1937 I, 4865.

⁶ Chemical Foundation Inc.: Amer. P. 2 078 241, Chem. Zbl. 1937 II, 859.

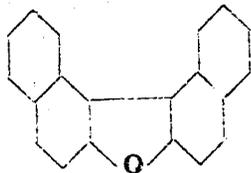
⁷ J. Amer. chem. Soc. 56, 2679 (1934).

⁸ J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 703 (1915); Chem. Zbl. 1916 I, 920.

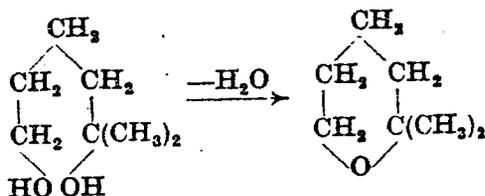
⁹ Mh. Chem. 28, 1007 (1907).

Buten-(2)-diol-(1,4) liefert sowohl mit kleinen Mengen starker Säuren¹ beim Erhitzen auf 125÷130° unter Vakuum sowie in dampfförmigem Zustand zusammen mit Stickstoff beim Leiten über Al₂O₃² bei 240÷250° 2,5-Dihydrofuran. Tetrahydrofuran entsteht in fast 100proz. Ausbeute, wenn 1,4-Butylenglykoldämpfe bei 220÷450° über Cr₂O₃, Al₂O₃ u. a. Katalysatoren geleitet werden³.

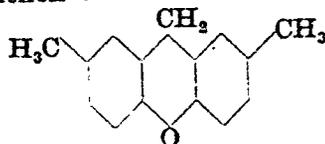
Kondensierte Furanringsysteme beschreiben G. R. CLEMO und R. SPENCE⁴. Sie erhielten z. B. aus β-Dinaphthol mittels V₂O₅ 1,1'-Dinaphthylen-2,2'-oxyd:



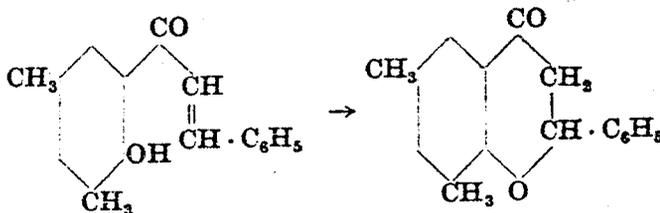
Nach A. FRANKE und M. KOHN⁵ läßt sich 2-Methylhexandiol-2,6 durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure überführen in Dimethylpentamethylenoxyd:



Wenn *p*-Kresoldämpfe bei etwa 500° über Thoriumoxyd geleitet werden, so bildet sich 2,7-Dimethylxanthen⁶:

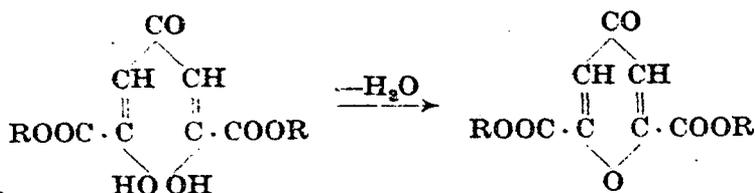


H. SIMONIS und S. DANISCHEWSKI⁷ erhielten bei der Behandlung von 3,5-Dimethyl-2-oxy-chalkon mit verdünnter Natronlauge glatt 6,8-Dimethylflavanon:

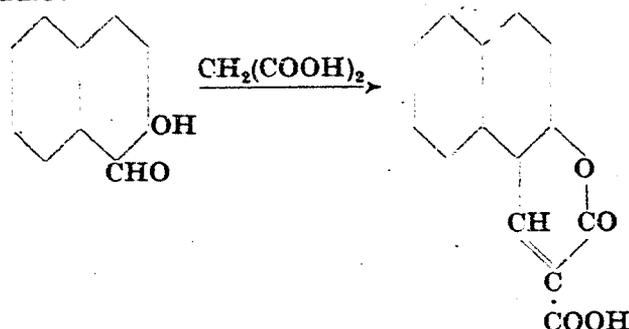


Zur Umwandlung von Acetondioxalester in Chelidonsäureester sind dehydratisierende Bedingungen nicht erforderlich. Vielmehr genügen Spuren von Salzsäure, um die Reaktion schnell verlaufen zu lassen⁸:

- ¹ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 849 565, Chem. Zbl. 1940 I, 2067.
- ² I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 510 949, F. P. 849 566, Chem. Zbl. 1940 I, 2067.
- ³ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 506 674 (siehe auch E. P. 508 548 ebenda), Chem. Zbl. 1939 II, 3346; F. P. 865 065, ebenda 1941 II, 1681.
- ⁴ J. chem. Soc. [London] 1928, 2811; 1931, 1265.
- ⁵ Mh. Chem. 28, 1013 (1907).
- ⁶ T. SENGOKU: J. pharmac. Soc. Japan 53, 177 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 47.
- ⁷ Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 2914 (1926).
- ⁸ S. S. DESHPANDE, W. V. BHAGWAT, C. W. SUBNIS: J. Indian chem. Soc. 17, 60 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 2142.



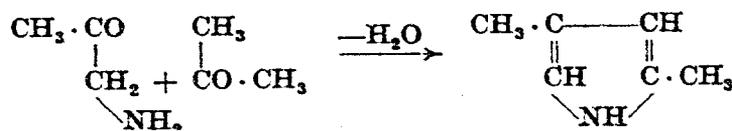
Obwohl die Cumarine nicht zu den eigentlichen heterocyclischen Verbindungen gehören, soll hier kurz ein Darstellungsverfahren von K. C. PANDYA und T. A. VAHIDY¹ erwähnt werden. Die Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure führt nur in Gegenwart von organischen Basen als Katalysator zu guten Ausbeuten. Sie stellten so 5,6-Benzocumarin-3-carbonsäure dar durch Kondensation von β -Oxynaphthaldehyd mit Malonsäure:



IX. Darstellung von N-Heterocyclen.

1. Pyrrole, Indole.

Pyrrolderivate lassen sich nach O. PILOTY und P. HIRSCH² durch Kondensation von Aminoketonen mit Ketonen in Gegenwart von Alkali leicht gewinnen. Aminoacetonchlorhydrat und Aceton geben in Gegenwart von Natronlauge nach 10tägigem Stehen α, β' -Dimethylpyrrol in einer Ausbeute von 30% d. Th.



Das gleiche Aminoketon, unter analogen Bedingungen mit Acetophenon kondensiert, gibt α -Phenyl- β' -methylpyrrol, mit Methyläthylketon α, β, β' -Trimethylpyrrol. Weitere Pyrrolderivate sind in entsprechender Weise darstellbar.

Durch Kondensation von C_2H_2 mit NH_3 über Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 bei etwas oberhalb 300° erhielt A. TSCITSCHIBABIN³ neben Pyridinbasen, die den Hauptanteil der Reaktionsprodukte bildeten, auch einige Prozent Pyrrol. Fe_2O_3 scheint die Pyrrolausbeute am günstigsten zu beeinflussen. Auch Acetaldehyd an Stelle des C_2H_2 liefert etwas Pyrrol.

Acetylen, mit Überdruck in flüssiges wasserfreies Methylamin gepreßt, unter Zusatz von ZnCl_2 als Katalysator, liefert durch Erhitzen auf $170 \div 180^\circ$ und nachfolgende Destillation ein Produkt, das neben methylierten Pyridinen Pyrrol enthält. Mit *n*-Butylamin wird zur Hauptsache *n*-Butylpyrrolin erhalten⁴.

Bei Ersatz des Acetylens durch Butadien oder Vinylacetylen und Überleiten eines Gemisches mit NH_3 bei einer Temperatur von 600° über Silicagel kann die

¹ Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 6, 181 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 1556.

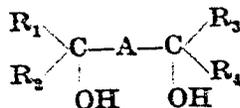
² Liebigs Ann. Chem. 395, 65 (1913).

³ J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 703 (1915); Chem. Zbl. 1916 I, 920.

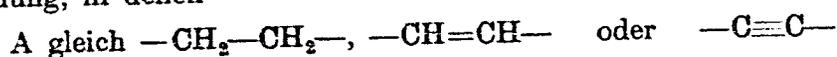
⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 451794, F. P. 800499, Chem. Zbl. 1937 I, 723.

Pyrrolausbeute auf 6% erhöht werden¹. (Über den Verlauf der Reaktion zwischen C_2H_2 und NH_3 siehe ebenda.)

Für die Synthese von Pyrrolen sowie hydrierten Pyrrolen können auch 1,4-Butan- (bzw. Buten- oder Butin-) diole in freiem oder substituiertem Zustand benutzt worden². Es kommen also Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung



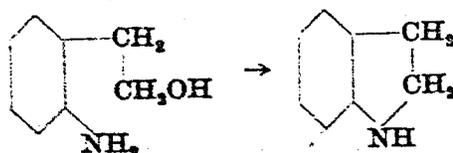
zur Anwendung, in denen



und R_1 bis R_4 gleich H, Alkyl, Aryl, Atralkyl oder Cycloalkyl sind. Derartige 1,4-Diole werden mit Ammoniak oder geeigneten Aminen im Stickstoffstrom bei 300° über einen Katalysator aus 95% Aluminiumoxyd und 5% Thoriumoxyd geleitet. So werden gewonnen aus 2-Butin-1,4-diol und NH_3 : Pyrrol; aus 2-Buten-1,4-diol und Anilin: N-Phenylpyrrolin; aus 1,4-Butandiol und NH_3 : Pyrrolidin; aus 2,5-Dioxy- π -hexan und Anilin: N-Phenyl-2,5-dimethylpyrrolidin.

Wird an Stelle des NH_3 Anilin mit C_2H_2 bei $360-420^\circ$ über Al_2O_3 geleitet, so entstehen Indol sowie Chinolinhomologe, hauptsächlich γ -Methylchinolin³. R. MAGIMA, T. UNNO und K. ONO⁴ haben für die gleiche Reaktion unter verschiedenen Katalysatoren Ni als besonders günstig herausgefunden; jedoch geht seine Wirksamkeit schnell verloren. Die Autoren haben weiterhin gefunden, daß die gleiche Reaktion auch ohne besondere Katalysatoren durchgeführt werden kann und unter diesen Umständen sogar bessere Ergebnisse liefert. Die Reaktionstemperatur liegt dann allerdings etwa 250° höher.

In einer Menge von 2—3% bildet sich Indol auch bei der Darstellung von *o*-Tolunitril aus Formyl-*o*-toluidin beim Leiten der Dämpfe über Silicagel bei 450° ⁵. Als hauptsächliches Reaktionsprodukt wird Indol erhalten durch eine innere Kondensation des *o*-Aminophenyläthylalkohols⁶. Der zu diesem Verfahren erforderliche Katalysator wird hergestellt, indem man Bauxit mit Wasserglas anfeuchtet, mit Kupfercarbonat verrührt und mit Wasserstoff bei 300° reduziert. Hierüber wird dann der Alkohol, mit Wasserstoff und Stickstoff gemischt, bei 300° geleitet. Außer Indol wird etwas unverändertes Ausgangsmaterial sowie etwas Indolin gefunden:



2. Benzimidazole.

Alkoyl- oder Aroylessigester können in Gegenwart einer geringen Menge basischer Verbindungen, wie Soda, Ätznatron, Piperidin, mit *o*-Phenylendiaminen bzw. deren Homologen umgesetzt werden, wobei die entsprechenden Benzimidazole entstehen⁷. Aus *o*-Phenylendiamin und Acetessigester in Gegenwart

¹ G. G. SCHNEIDER, H. BOCK, H. HÄUSSER: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 425 (1937); Chem. Zbl. 1937 I, 4933.

² I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 852169, Chem. Zbl. 1940 I, 3707.

³ A. TSCHITSCHIBABIN: J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 703 (1915); Chem. Zbl. 1916 I, 921. ⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3854 (1922).

⁵ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 482943, Chem. Zbl. 1929 II, 3186.

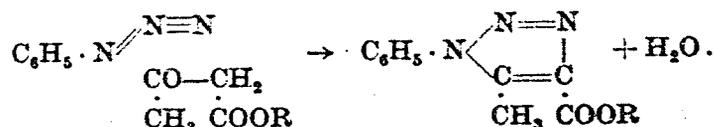
⁶ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 606027, Chem. Zbl. 1935 I, 3047.

⁷ Imperial Chemical Industries Ltd.: Amer. P. 2166198, Chem. Zbl. 1940 I, 939.

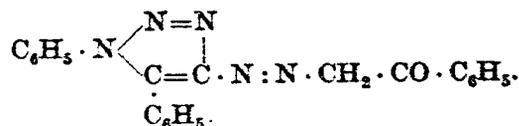
von alkoholischem NaOH werden so 2-Acetylbenzimidazol, aus 1,3,4-Toluylen-diamin und Benzoylessigester 2-Phenacyl-5-methylbenzimidazol gebildet.

3. Osotriazole.

Acetessigester läßt sich¹ in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natrium-äthylat leicht mit Diazobenzolimid kondensieren:

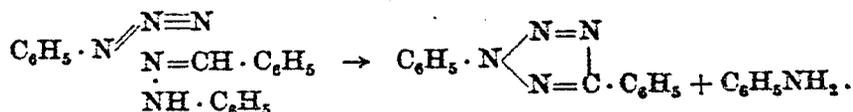


Es entsteht dabei 1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (bzw. -ester) in etwa 80% Ausbeute d. Th. Ganz analog verhält sich bei der gleichen Kondensation der Benzoylessigester. Malonester liefert unter Alkoholabspaltung sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Triazols. Die Kondensation zwischen Diazobenzolimid und Ketonen nimmt einen komplizierteren Verlauf², indem von jeder Komponente 2 Mol reagieren. Bei Verwendung von Acetophenon entsteht 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-azoacetophenon:



4. Tetrazole.

O. DIMBOTH und S. MERZBACHER³ haben durch Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzalphenylhydrazon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat das 1,3-Diphenyltetrazol in 75proz. Ausbeute erhalten.



Tetrazole lassen sich aus cyclischen oder acyclischen Ketonen darstellen, indem man Stickstoffwasserstoffsäure im Überschuß auf diese einwirken läßt in Gegenwart von Mineralsäuren oder ähnlicher katalytisch wirkenden Stoffen wie P_2O_5 , FeCl_2 , POCl_3 , SnCl_4 , AlCl_3 u. a.⁴ So erhält man aus Cyclohexanon und N_3H in Gegenwart von konzentrierter H_2SO_4 α, β -Cyclopentamethyltetrazol in 70proz. Ausbeute. Aceton und N_3H liefern das 1,5-Dimethyltetrazol mit 80% Ausbeute, Benzophenon und N_3H das 5-Phenylimino-1-phenyl-1,2-dihydro-tetrazol.

5. Pyridine, Chinoline.

Schon bei den ältesten Verfahren zur Darstellung von Pyridinderivaten, speziell der Chinoline, ist der für das Zustandekommen der Reaktion bedeutende Einfluß von Säuren bzw. Basen festgestellt worden. Bei der Synthese nach ZD. H. SKRAUP⁵ werden aromatische Amine mit Glycerin und Schwefel-

¹ O. DIMBOTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1029, 4041 (1902).

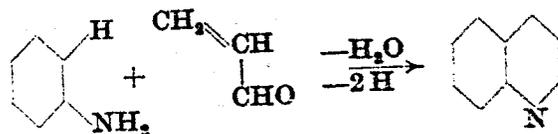
² O. DIMBOTH und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3920 (1906).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2402 (1907).

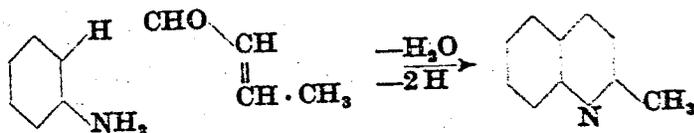
⁴ Knoll & Co.: Amer. P. 1599493, Chem. Zbl. 1926 II, 2850. — DRP. 439041, ebenda 1927 I, 1369.

⁵ Mh. Chem. 1, 316 (1880); 2, 139 (1881).

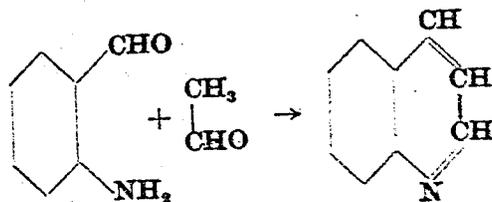
säure in Gegenwart eines Oxydationsmittels umgesetzt. Die Schwefelsäure braucht nicht konzentriert zu sein. Ein Gehalt von 50–75% genügt.



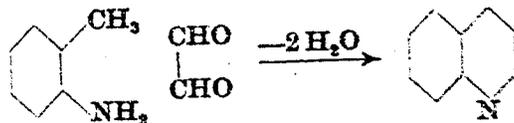
Nach O. DOEBNER und W. v. MILLER¹ werden aromatische Basen mit geeigneten Aldehyden in Gegenwart von Salzsäure kondensiert. Anilin und Par-aldehyd liefern Chinaldin:



Beim Verfahren von P. FRIEDLAENDER und C. F. GOHRING² werden *o*-Aminobenzaldehyde mit Aldehyden oder Ketonen kondensiert. Dieser Vorgang spielt sich mit Leichtigkeit ab, sofern einige Tropfen wässriger Natronlauge zugegen sind:



Bei der Synthese der Chinoline nach V. KULISCH³ hat sich wässrige Natronlauge vor vielen anderen Kondensationsmitteln bewährt.



Es existieren weiterhin zahlreiche Verfahren, um in heterogenen Systemen die Bildung von Pyridinderivaten katalytisch zu beeinflussen. A. TSCHITSCHIBABIN und seine Mitarbeiter⁴ haben in einer Reihe von Untersuchungen die Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd studiert.

Der Katalysator wird hergestellt durch Fällung von Aluminiumsalzen mit Ammoniak, Abfiltrieren des Niederschlages mit anschließendem Waschen, Trocknen und mit Körnen. Das gasförmige Reaktionsprodukt wird in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Dabei verbleibt unveränderter Aldehyd als Aldehydammoniak in der wässrigen Lösung. Der Ätherextrakt wird eingedampft, der Rückstand mit Nitrit und Salzsäure behandelt und wieder mit Äther extrahiert. Die neutralen Verbindungen sowie die nitrosierten sekundären Basen gehen in die Ätherlösung. Die in der wässrigen Lösung zurückbleibenden tertiären Basen werden mit Pottasche in Freiheit gesetzt. Das Zerlegen des Basengemisches kann durch Destillation sowie fraktionierte Krystallisation der Pikrate erreicht werden.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2464 (1883).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 1833 (1883).

³ Mh. Chem. 15, 276 (1894).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 54, 411 (1922/23); Chem. Zbl. 1923 III, 1025–1026; J. prakt. Chem. 107, 122 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 2605.

Durch Umsatz von Acetaldehyd mit NH_3 konnten so erhalten werden: α -Picolin, γ -Picolin, Aldehydkollidin, β -Kollidin und weitere Basen. Propionaldehyd, bei $250 \div 260^\circ$ in entsprechender Weise umgesetzt, liefert folgendes Ergebnis: 440 g Aldehyd geben 97 g an tertiären Basen, 40 g Nitrosoverbindungen und 135 g neutrale Körper. Das Basengemisch setzt sich zusammen aus: α -Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridin, β, β_1 -Dimethylpyridin, β, β_1 -Dimethyl- γ -äthylpyridin. Allgemein läßt sich erkennen, daß gesättigte Aldehyde sich vorzugsweise zu je drei kondensieren und demzufolge α, β, β_1 - und β, β_1, γ -substituierte Pyridine liefern. Ungesättigte Aldehyde geben dagegen hauptsächlich zweimolekulare Kondensationsprodukte. Aus einem Gemisch von 80 g Acrolein und 50 g Acetaldehyd werden bei 370° nach oben beschriebem Aufarbeitungsverfahren erhalten 9,3 g tertiäre Basen, die insbesondere aus Pyridin und β -Picolin bestehen. Ein Gemisch von 100 g Formaldehyd und 90 g Acetaldehyd liefert unter den gleichen Bedingungen 25 g Pyridinbasen, die sich zusammensetzen aus: Pyridin, α -Picolin, β -Picolin, γ -Picolin und β, β -Dimethylpyridin¹.

Crotonaldehyd, mit NH_3 über Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und ähnliche Oxyde bei $300\text{--}450^\circ$ geleitet, liefert 3-Äthyl-4-methylpyridin (β -Kollidin)². Aus 580 g Crotonaldehyd können, mit Ammoniak über Al_2O_3 im Kupferrohr bei $330 \div 340^\circ$ geleitet, 250 g Rohbasen erhalten werden, die nach der Aufarbeitung als Hauptbestandteil 108 g β -Kollidinpikrat liefern.

An höheren Aldehyden der aliphatischen Reihe ist von M. OPARINA³ der *i*-Valeraldehyd auf seine Kondensationsfähigkeit mit NH_3 untersucht worden. Er liefert bei $360 \div 370^\circ$ mit NH_3 über Al_2O_3 vor allem Valeritrin (β, β_1 -Diisopropyl- α -isobutylpyridin), β, β_1 -Diisopropyl- γ -isobutylpyridin und β, β_1 -Diisopropylpyridin.

Phenylierte Pyridine haben A. E. TSCHITSCHIBABIN und D. I. OROTSCHKO⁴ aus bestimmten Aldehyden und Ketonen mit NH_3 dargestellt. Bei der Reaktion zwischen Acetaldehyd, Benzaldehyd und NH_3 entsteht als Hauptprodukt in einer Menge von $11 \div 19\%$ γ -Phenylpyridin. α -Phenylpyridin wird nur in sehr geringer Menge gebildet. Benzaldehyd mit Aceton und NH_3 liefert in 15proz. Ausbeute α, α' -Dimethyl- γ -phenylpyridin.

Aldehyde können außer mit Ammoniak auch mit aliphatischen oder aromatischen Aminen kondensiert werden. Leitet man über einen Katalysator aus Silicagel und Zinkchlorid bei 350° ein Gemisch gleicher Teile Acetaldehyd und Methylamin, so erhält man ein Kondensat, das zu 75% aus Pyridinbasen, hauptsächlich γ -Picolin und Kollidinen, besteht⁵. Wenn man den Aldehyd durch Äthylen ersetzt und mit einem $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei 350° unter etwa 90 Atm. arbeitet, so erhält man eine ähnliche Ausbeute an Pyridinbasen wie zuvor, doch sind überwiegend β, β' -Lutidin und Kollidine entstanden. Von Bedeutung bei dieser und anderen katalytisch beschleunigten Reaktionen zur Gewinnung cyclischer N-Basen ist die Geschwindigkeit des benutzten Gasstromes. Wie schon bei den Nitrilen ausgeführt wurde, ruft eine große Gasgeschwindigkeit im allgemeinen gute Ausbeute an cyclischen Basen auf Kosten der Nitrilausbeute hervor.

Es gibt weiterhin zahlreiche Reaktionen, in denen an Stelle der Aldehyde ungesättigte KW-Stoffe allein oder auch im Gemisch mit Aldehyden mit NH_3

¹ A. TSCHITSCHIBABIN, M. P. OPARINA: J. russ. physik.-chem. Ges. 54, 601 (1922/23); Chem. Zbl. 1924 I, 912.

² A. TSCHITSCHIBABIN, M. OPARINA: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1877 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 2305. — DRP. 463530, Chem. Zbl. 1928 II, 1387.

³ J. russ. physik.-chem. Ges. 57, 319 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 3336.

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 62, 1201 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 3768.

⁵ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 527960, Chem. Zbl. 1931 II, 1195.

kondensiert werden. A. E. TSCHITSCHIBABIN und P. A. MOSCHKIN¹ haben die katalytische Kondensation von Acetylen mit NH_3 ohne weiteren Zusatz untersucht. Bei $400 \div 425^\circ$ über Aluminiumoxyd können so an tertiären Basen erhalten werden: α -Picolin, γ -Picolin, Aldehyd-Kollidin, β -Kollidin u. a.

Ein Katalysator für die Kondensation von C_2H_2 und NH_3 , der tagelang seine unveränderte Wirksamkeit behält, kann erhalten werden, indem man Silicagel mit Aluminium- und Cadmiumnitrat tränkt und anschließend mit Wasserstoff bei 400° 12 Stunden reduziert. Bei Verwendung eines Silicagel-Cadmium-Katalysators kann ein aus gleichen Volumina Acetylen und Ammoniak zusammengesetztes Gasmisch bei $300 \div 350^\circ$ in ein zu 80% aus Pyridinbasen, hauptsächlich Picolin, bestehendes Produkt verwandelt werden².

Bei erhöhtem Druck kann die Reaktionstemperatur zwischen C_2H_2 und NH_3 entsprechend niedrig gehalten werden. Das Gemisch wird unter Zusatz von Wasserdampf bei 250° und 50 Atm. über Oxyde oder Carbide des Fe, Al, Cr, W, U geleitet. Man erhält hauptsächlich Picoline³.

Leitet man ein $\text{C}_2\text{H}_2\text{-NH}_3$ -Gemisch bei $280 \div 350^\circ$ über Katalysatoren aus Bimsstein, Asbest oder Koks, auf denen solche Salze niedergeschlagen sind, die mit NH_3 Additionsverbindungen zu bilden vermögen, also z. B. ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_3$ oder $\text{CdCl}_2 + \text{CuCl}_2$, so erhält man ein flüssiges Kondensat mit $60 \div 65\%$ α - und β -Methylpyridin sowie $10 \div 12\%$ höheren Methylpyridinen und mehrkernigen Basen⁴.

Ein Gemisch aus gleichen Teilen Paraldehyd, C_2H_2 und NH_3 liefert, bei 290 bis 310° über Bimsstein- ZnCl_2 geleitet, vor allem 2- und 4-Methylpyridin, daneben auch 3-Methylpyridin, 1,4-Dimethylpyridin und Kollidine. Crotonaldehyd gibt mit C_2H_2 und NH_3 über $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$ bei $300 \div 320^\circ$ hauptsächlich Methylpyridine⁵. Bei diesen Reaktionen können als Katalysatoren mit Erfolg auch Ammoniakate bestimmter Salze organischer Säuren dienen⁶. Hierbei wird z. B. Bimsstein mit dem Zinksalz der Trichloressigsäure beladen. Man trocknet im Stickstoffstrom und verwandelt durch Überleiten von Ammoniak in das Ammoniakat.

Ein Gemisch gleicher Volumina C_2H_2 , NH_3 und Wasserdampf, über mit Zinksulfat beladenes Silicagel bei 350° geleitet, gibt ein Kondensat, das etwa zur Hälfte Pyridinbasen enthält, sofern die Gasströmungsgeschwindigkeit genügend groß ist; andernfalls verringert sich die Ausbeute erheblich zugunsten der Nitrilbildung⁷.

Aus Äthylamin und C_2H_2 im Verhältnis 1:2 erhält man über Bimsstein- ZnBr_2 -Katalysator bei $290 \div 300^\circ$ ein $35 \div 40\%$ Picoline und $20 \div 25\%$ Kollidine enthaltendes Rohprodukt. Methylamin und C_2H_2 (1:2) über Diatomit- ZnCl_2 bei $310 \div 325^\circ$ liefern ein Kondensat mit $25 \div 30\%$ Pyridin und $50 \div 60\%$ Pyridin-homologen⁸.

Vinyl- und Divinylacetylen reagieren mit Ammoniak und Aminen leichter als Acetylen selbst⁹. Mit Hilfe eines Pb-Cd-Katalysators kann aus einem Reak-

¹ J. russ. physik.-chem. Ges. 54, 611 (1922/23); Chem. Zbl. 1924 I, 912.

² I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 658614, Chem. Zbl. 1929 II, 1592.

³ H. Th. Böhme AG.: F. P. 642391, Chem. Zbl. 1929 I, 439.

⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 283163, Chem. Zbl. 1929 I, 1509.

⁵ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 497502, Chem. Zbl. 1930 II, 2575.

⁶ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504238, Chem. Zbl. 1930 II, 2575.

⁷ I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 685566, Chem. Zbl. 1930 II, 2575; DRP. 523602, Chem. Zbl. 1931 I, 3722.

⁸ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 516765, Chem. Zbl. 1931 I, 2266.

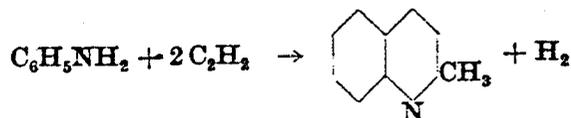
⁹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2175339, Chem. Zbl. 1940 I, 3450; E. P. 516586, ebenda 1941 I, 119.

tionsgemisch, von dem stündlich 2,5 ÷ 3,0 Mol NH_3 und 0,8 Mol Divinylacetylen bei 325 ÷ 370° überströmen, ein Kondensat erhalten werden, das im wesentlichen aus α -Picolin besteht.

Werden statt aliphatischer Basen aromatische wie Anilin benutzt, so entstehen bei der Reaktion kondensierte Pyridine. Ein Gemisch von 10 Teilen C_2H_2 , 6 Teilen Anilin und 40 Teilen Wasserdampf, bei 350° über Silicagel-ZnO geleitet, gibt ein Kondensat, das 75% der theoretisch möglichen Menge Chinolinbasen enthält, vor allem Chinaldin¹. Ein Gemisch von gleichen Teilen Butadien und Dimethylanilin unter Zusatz von 4 Teilen Wasserdampf liefert eine ähnlich gute Ausbeute an Chinolin und seinen Homologen, vor allem Lepidin.

Anilin, im Gemisch mit C_2H_2 über einen Katalysator aus Bimsstein mit ZnCl_2 -Niederschlag bei 300 ÷ 320° geleitet, liefert etwa 52% der in Reaktion getretenen Base an Chinaldin. *m*-Xylidin gibt entsprechend 2,6,8-Trimethylchinolin, Monoäthylanilin liefert ein Gemisch von Chinaldin und N-Äthylindol. *o*-Chloranilin liefert mit 40% Ausbeute 2-Methyl-8-chlorchinolin².

Die Kondensation zwischen Acetylen und aromatischen Aminen ist dann weiterhin von N. S. KOSLOW und Mitarbeitern³ in einer größeren Zahl von Untersuchungen bearbeitet worden. Ein Gemisch von 100 g Anilin, 30 g Cu_2Cl_2 und 50 g Nitrobenzol, durch welches bei 25 ÷ 30° Acetylen bis zur Sättigung geleitet wird, nimmt in 12 ÷ 15 Stunden etwa 45 g davon auf⁴. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich bei der Aufarbeitung isolieren: 35,5 g Chinaldin und 8 g Tetrahydrochinaldin. Da die Reaktion zwischen dem Anilin und dem C_2H_2 nach der Gleichung:



vor sich geht, ist ein Zusatz eines Oxydationsmittels wie Nitrobenzol nötig, um die Reduktion des Chinaldins zum Tetrahydroderivat wenigstens weitgehend zu verhindern. Wird im obigen Ansatz ohne Nitrobenzol gearbeitet, so entsteht die doppelte Menge an Tetrahydroderivat. Auch Quecksilber- und Silbersalze sind als Katalysatoren benutzt worden⁵. Die primären Reaktionsprodukte der Kondensation zwischen C_2H_2 und Anilin in Gegenwart von Quecksilbersalzen sind zur Hauptsache Diäthylidenbasen, die erst in sekundärer Reaktion in die heterocyclischen Stickstoffbasen übergehen^{5, 6}. Wenn bei der Kondensation von Anilin und C_2H_2 gleichzeitig Aceton anwesend ist, so wird mit Sublimat als Katalysator außer Chinaldin auch 2,4-Dimethylchinolin gebildet, aus den Toluidinen neben den Toluchinaldinen die entsprechenden 4-Methyltoluchinaldine⁷. Für die gleiche Reaktion können auch Kupfersalze als Katalysator benutzt werden, wodurch ein etwas anderer Reaktionsverlauf bedingt wird^{7, 8}.

Schließlich hat N. KOSLOW⁹ die katalytische Kondensation von α - und β -Naphthylaminen mit Acetylen in Gegenwart von Sublimat mit und ohne Aceton durchgeführt. Diese Reaktionen verlaufen entsprechend den obigen zwischen Anilin und Acetylen. Der Umsatz zwischen β -Naphthylamin und

¹ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332 623, F. P. 685 569, Chem. Zbl. 1930 II, 2576.

² I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 646 711, Chem. Zbl. 1929 II, 798.

³ Chem. Zbl. 1936 II, 1926 u. d. folgende Arbeiten.

⁴ Chem. Zbl. 1937 I, 868.

⁵ Chem. Zbl. 1937 I, 4100, 4101.

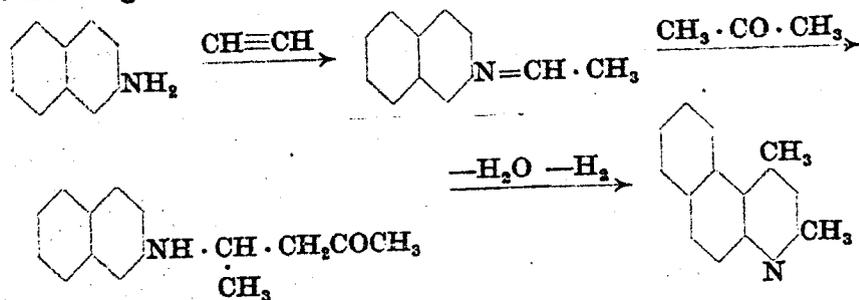
⁶ Chem. Zbl. 1937 II, 2528; 1939 I, 619.

⁷ Chem. Zbl. 1939 I, 620.

⁸ Chem. Zbl. 1939 I, 4929.

⁹ Chem. Zbl. 1940 I, 523/524.

Acetylen in Gegenwart von Aceton führt zum 2,4-Dimethyl-5,6-benzochinolin. Er wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Zur Darstellung heterocyclischer Basen können an Stelle ungesättigter KW-Stoffe auch aliphatische Alkohole (außer Methanol) benutzt werden. Man leitet die Alkoholdämpfe mit NH_3 unter Druck und bei höherer Temperatur über Katalysatoren, die ZnO im Gemisch mit Al_2O_3 , SiO_2 u. ä. enthalten¹.

6. Hydrierte N-Heterocyclen.

Werden Gasgemische, wie sie im vorhergehenden Abschnitt zur Kondensation benutzt wurden, zusätzlich mit Wasserstoff gemischt bzw. ohne Dehydrierungsmittel verarbeitet, so können hydrierte Heterocyclen entstehen. Um eine rationelle Arbeitsweise zu ermöglichen, wird praktisch wohl ausnahmslos zusätzlicher Wasserstoff angewendet. Der Zusatz der erforderlichen Wasserstoffmenge kann entweder von vornherein erfolgen oder auch erst nach vollzogener Kondensation. Es sind zur Durchführung des gesamten Prozesses zwei Katalysatoren nötig. Der erste hat die Kondensation, der zweite die Hydrierung zu bewirken.

Ein Gemisch von 7 Vol. C_2H_2 , 7 Vol. NH_3 und 20 Vol. H_2 , zuerst bei 350° über ZnO-ThO-Silicagel und dann bei 150° über auf Silicagel fein verteiltes Ni geleitet, ergibt ein flüssiges Kondensat, welches zur Hauptsache aus Piperidinen und Äthylamin besteht. Zusatz von Wasserdampf drängt die Ausbeute an aliphatischen Aminen zugunsten der Piperidinausbeute zurück². Wenn Anilin mit C_2H_2 und H_2 über Cr_2O_3 , Al_2O_3 und ZnO auf Silicagel bei 300° geleitet wird, dann das Gemisch bei 200° über Ni-Silicagel , so erhält man ein Produkt, das zur Hauptsache aus hydrierten Chinolinen besteht³. An Stelle von C_2H_2 sind auch entsprechende Aldehyde benutzt worden⁴.

Wenn Gemische von ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit NH_3 über schwefelhaltige Katalysatoren bei $250\div 600^\circ$ geleitet werden, so entstehen Reaktionsprodukte, die sowohl N- wie S-Verbindungen enthalten und gewisser technischer Anwendungen fähig sind⁵. Zum Beispiel gibt ein Gemisch aus gleichen Teilen C_2H_2 , NH_3 und Wasserdampf, bei 350° über stückigen Pyrit geleitet, ein Kondensat, welches Acetonitril, wasserlösliche Pyridinbasen, Ammoniak und S-Verbindungen in dem wässrigen Anteil und Thiophen und Pyridinbasen im Ölanteil enthält. Dem Produkt haftet ein bitterer Geschmack an, der es zur Verwendung als Denaturierungsmittel geeignet macht. In ähnlicher Weise kann ein Reaktionsprodukt erhalten werden, das 50% Mercaptane, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, 10% Thiophenderivate, 30% Pyridinbasen und hoch-

¹ Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler: DRP. 565 798, Chem. Zbl. 1933 I, 1018.

² I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 681 839, Chem. Zbl. 1930 II, 1439.

³ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 334 193, Chem. Zbl. 1930 II, 3640.

⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1 894 792, Chem. Zbl. 1933 II, 3050.

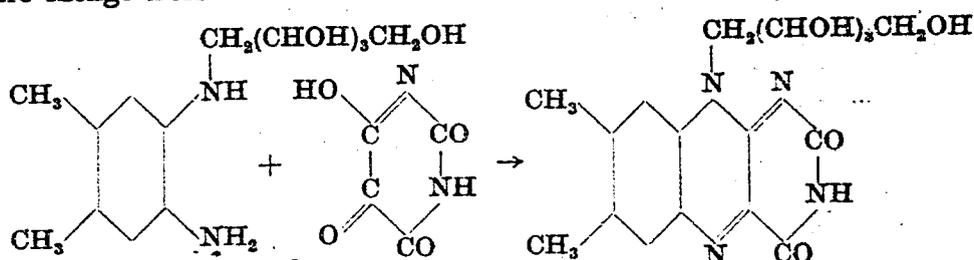
⁵ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 326 795, Chem. Zbl. 1930 II, 625.

molekulare S-Verbindungen enthält, und das als Flotationsmasse verwendet werden kann.

L. N. BHARGAVA und N. R. DHAR¹ haben versucht, Formaldehyd und NH₃ auf photosynthetischem Wege in Gegenwart verschiedener Katalysatoren zur Reaktion zu bringen. Aus verdünnten, wässrigen Lösungen der Komponenten konnten sie nach 80÷130stündiger Einwirkung tropischen Sonnenlichtes und in Gegenwart von ZnO, TiO₂, Cu(CO₃)₂ usw. Hexamethylentetramin, Nicotin und Methylamin nachweisen. Ohne Belichtung konnte nur die Entstehung von Hexamethylentetramin nachgewiesen werden. Ersatz des Sonnenlichtes durch eine Hg-Lampe und Fortlassung des Katalysators ergab nach 25stündiger Belichtung Nicotin und Methylamin.

7. Flavine.

Die Kondensation von 2-Amino-4,5-dimethyl-*d*-ribitylanilin mit Alloxan² zum Lactoflavin liefert unter gewöhnlichen Umständen eine Ausbeute von nur 10÷15%. Eine annähernd 100proz. Ausbeute läßt sich erzielen, wenn eine äquimolekulare Menge Borsäure bei der Kondensation zugesetzt wird.



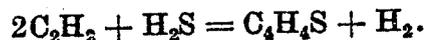
8. Hexamethylentetramin.

In kleiner Menge wird Hexamethylentetramin gebildet, wenn ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Ammoniak bei 250÷280° über einen Katalysator aus Diatomeenerde und fein verteiltem Nickel geleitet wird. In größerer Menge entsteht Ammoniumcarbonat. Auch etwas Ammoniumcyanid wird gebildet³.

X. Darstellung von heterocyclischen S-Verbindungen.

Thiophen kann hergestellt werden durch Kondensation von Acetylen oder anderen geeigneten ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Schwefelwasserstoff.

A. TSCHTSCHIRABIN⁴ hat Acetylen mit H₂S über Al₂O₃ kondensiert und ein Kondensat erhalten, das als Hauptprodukt Thiophen enthielt. Es wurde dazu ein Gasgemisch aus 1 Vol. H₂S und 2 Vol. C₂H₂ bei 425÷450° über den Katalysator geleitet. Aus dem flüssigen Kondensat wurden 40% Thiophen erhalten, entstanden nach der Gleichung:



Aus dem höher siedenden Teil des Kondensats wurden höhere Thiophenhomologe isoliert.

¹ J. Indian chem. Soc. 10, 453; Chem. Zbl. 1933 II, 3393.

² R. KUHN, K. REINEMUND, F. WEYGAND, R. STRÖBELE: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1765 (1935); Chemiker-Ztg. 1937, 18. — Ferner H. LETTRÉ, M. FERNHOLZ: Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 436 (1940).

³ L. E. ROMBAUT, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 44, 2061 (1922); Chem. Zbl. 1923 I, 93.

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 703 (1915); Chem. Zbl. 1916 I, 920; J. prakt. Chem. 108, 200 (1923); Chem. Zbl. 1924 II, 2135.

M. G. TOMKINSON¹ konnte die von TSCHITSCHIBABIN erhaltenen experimentellen Ergebnisse bestätigen und feststellen, daß das katalysierende Metalloxyd während der Reaktion unter Abspaltung von H₂O in das Sulfid übergeführt wird. Es kann zur Katalyse auch von vornherein an Stelle des Oxyds Sulfid genommen werden. Die Versuche wurden mit einer Reihe verschiedener Katalysatoren wie FeS, NiS, CuO, CuS, V₂O₅ u. a. vorgenommen.

Nach einem Patent der *Chem. Fabrik Rhenania*² geben Acetylen und Schwefelwasserstoff, bei 320° über einen Katalysator, welcher durch unvollständige Reduktion von Bauxit mittels Wasserstoff bei 380° hergestellt wird, geleitet, zur Hauptsache fast reines Thiophen.

A. S. BROWN und N. A. ORLOW³ stellen Thiophen dar, indem sie Acetylen und Schwefelwasserstoff bei 350° über Bimsstein leiten, auf dem ein Gemisch von Ni-, Co-, Mg-Carbonat und Al₂O₃ niedergeschlagen ist.

Zur Herstellung von cyclischen Schwefelverbindungen wie Thiophen lassen sich auch Mineralöle verwenden, sofern sie verhältnismäßig reich an ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und frei von Asphaltrückständen sind⁴. Diese werden mit Schwefel in Gegenwart von Metall-Sauerstoff-Verbindungen der Fe-Gruppe auf 200–250° erhitzt und dann im indifferenten Gasstrom im Vakuum destilliert:

Leitet man nach A. MAILHE und M. RENAUDIE⁵ Äthylen, Propylen, α-Butylen oder Isoamylen zusammen mit H₂S bei 650–725° über Silicagel, so erhält man als Reaktionsprodukt ein Gemisch von Gasen und flüssigen Bestandteilen. Unter den letzteren finden sich Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Alkylsulfide sowie Thiophen und Homologe. Wahrscheinlich bilden sich zunächst Mercaptane, die unter H₂S-Abspaltung in neutrale Sulfide übergehen. Diese wandeln sich dann in Thiophen und dessen Homologe um. Dieser Reaktionsverlauf wird wahrscheinlich gemacht durch die Tatsache, daß Dibutylsulfid oder auch Butylmercaptan bei 650–700° über Silicagel in Thiophen übergehen.

G. G. SCHNEIDER, H. BOCK und H. HÄUSSER⁶ haben Butadien und H₂S als Ausgangssubstanzen genommen. Sie erhielten mit feingestückeltem Pyrit als Katalysator bei 600° eine Ausbeute von 32% Thiophen.

Leitet man ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Ammoniak über Katalysatoren aus anorganischen S-Verbindungen (z. B. Pyrit) bei 250 bis 600°, so entstehen Kondensate, die je nach den Versuchsbedingungen aus verschieden zusammengesetzten Gemischen von S- und N-Verbindungen bestehen⁷. Unter den S-Verbindungen befindet sich jeweils eine größere oder kleinere Menge Thiophen. Aus einem Gemisch gleicher Teile C₂H₂ und NH₃ bei 350° über Pyrit erhält man z. B. ein Produkt, welches etwa 50% Mercaptane, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, 10% Thiophenderivate, 30% Pyridinbasen und hochmolekulare S-Verbindungen enthält. Ein derartiges Substanzgemisch kann als Flotationsmasse Verwendung finden.

¹ J. chem. Soc. [London] 125, 2264 (1924).

² F. P. 524 958, Chem. Zbl. 1922 II, 203; ferner: Schwz. P. 92 686, ebenda 1922 IV, 712; Ö. P. 88 626, ebenda 1922 II, 191.

³ Russ. P. 32494, Chem. Zbl. 1924 II, 2449.

⁴ Thiophene Products Co.: Amer. P. 1 877 478, Chem. Zbl. 1923 I, 508.

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195, 391 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 2952.

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 425 (1937).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 326 795, Chem. Zbl. 1929 II, 625.