

3439 - 34501 - 8

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Aldehyd-Synthese.

Bei der Grundreaktion der Aldehydsynthese wird Kohlenoxyd an ungesättigte Kohlenstoffe und Kohlenstoffbindungen angelagert. Unsere Versuche, anstelle des Kohlenoxyds andere sauerstoffhaltige Gruppen an die Olefinbindungen anzulagern, waren erfolglos. Die andere Möglichkeit ist jedoch von uns bisher noch nicht versucht worden nämlich Kohlenoxyd an ungesättigte Bindungen zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen anzulagern.

Es ist bekannt, dass nicht nur an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen Anlagerungen leicht durchzuführen sind, sondern auch an Stoffe, welche Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff einerseits und anderen Elementen andererseits enthalten. Als solche kommen besonders Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen in Frage. Eine Aufstellung der wichtigsten dieser Stoffe, nämlich von Stoffen mit der Imidgruppe und der Cyangruppe sowie der entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen liegt bei.

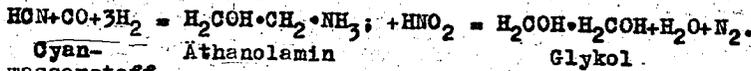
Die Cyangruppe enthält bekanntlich eine Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung. Es wäre von besonderem Interesse, wenn es gelänge, hieran zwei Kohlenoxydmoleküle anzulagern. Auf diese Weise könnte es im günstigsten Falle gelingen, ausgehend von der Blausäure, Glycerin zu synthetisieren (Einzelheiten dieses Beispiels siehe Anlage).

In diesem Zusammenhang wäre es ^{zunächst} von Wichtigkeit, festzustellen, welche leicht zugänglichen Blausäure-Derivate in für die Aldehyd-Synthese reaktionsfähige Form gebracht werden können. Man könnte auch versuchen, die grosstechnisch leicht erreichbaren Metall-Cyan-Amide des Natriums oder Kalziums gemeinsam mit dem Katalysator in einer geeigneten organischen Flüssigkeit zu suspendieren (Benzin, Aldehyde, Alkohole)

und diese zweifache Suspension mit Wasser, als zur Reaktion zu bringen.

Man kann annehmen, dass die Anlagerung an die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungen der Cyan-Gruppe ebensowenig mit zwei Molekülen Kohlenoxyd glatt verläuft wie beim Acetylen. Vielmehr dürfte das zunächst entstehende Primärprodukt, nämlich ein Aldehyd-Imid, leicht Nebenreaktionen eingehen, z.B. Polymerisation, bevor das zweite Mol Kohlenoxyd angelagert wird. Man könnte jedoch versuchen, durch besondere Wahl der Reaktionsbedingungen die schnelle Anlagerung auch des zweiten Moles Kohlenoxyd zu begünstigen, beispielsweise durch eine besonders hohe Kohlenoxyd-Konzentration sowie durch besonders hohen absoluten Druck.

Andererseits könnte man auch, um möglichst viel Primärprodukt zu erhalten, die Aldehyd-Anlagerung gleich unter solchen Bedingungen durchführen, dass die Reaktion weitergeht bis zum Alkohol, beispielsweise wie bekannt, durch Anwendung höherer Reaktionstemperaturen. Hierfür gibt die nachstehende Gleichung ein Beispiel:



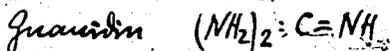
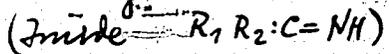
Man würde also ausgehend vom Cyanwasserstoff zunächst Athanolamin, und daraus mittels salpetriger Säure Glykol erhalten können.

Ddr.: Hg,
 Hl,
 Bü,
 Lchm.

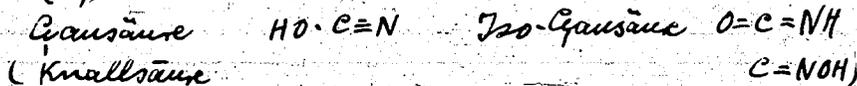
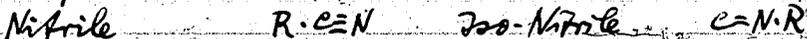
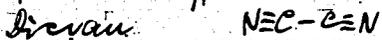
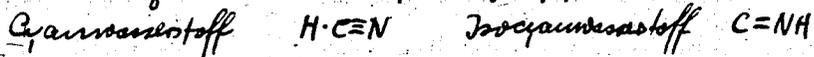
P. Müller

Anlagerungsfähige, aliphatische Stoffe mit Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen:

I. Verbindungen mit der Imidgruppe:



II. Verbindungen mit der Cyan-Gruppe:

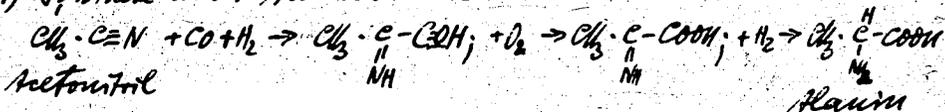


III. Die entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen,



Beispiele für die Anwendung der Aldehyd-Synthese auf C-N-Verbindungen:

1) Synthese einer Aminosäure:



2) Synthese des Glycerins:

