davon, daß diese Zonen schwerer oxydierbar sind. Höchstwahrscheinlich handelt es sich dabei um die auch röntgenographisch beobachtete Phosphidbildung. Besonders auffallend ist bei dem mikroskopischen Befund, daß eine Veränderung des Kontaktes durch Phosphidbildung nur an der äußeren Oberfläche der Kontaktkörner bezw. längs verhältnismäßig großer Spalten stattfindet.

Vergiftung mit CH_4 (Figur 8)

Für Vergiftungsversuche mit geringen Methanmengen wurde Bombenmethan durch fraktionierte Destillation gereinigt. Es zeigte sich, daß Mengen bis zu 1,0% CH_4 nicht vergiftend wirken.

Für Vergiftungen mit größeren Methanmengen wurde das Bombenmethan nach einer entsprechenden Reinigung direkt dem Reaktionsgas zugeführt.

Die Analyse des Bombenmethans ergab:

	I	II
C_mH_n	0,44	0,50
O_2	0,25	0,33
H_2	0,62	0,70
CO	0,00	0,05
CH_4	98,39	98,12
N_2	0,30	0,30
CO_2	-	-

Es war also vornehmlich O_2 zu entfernen. Zu diesem Zweck wurde das Gas bei 500° über Pt-Asbest geleitet. Entstandenes CO_2 wurde in KOH absorbiert. Wasser wurde durch Ausfrieren zurückgehalten.

Untersucht wurden die Kontakte:

557 Fe Al K
558 Fe Al
559 Fe K
560 Fe

Die Methankonzentration, bei der die Aktivität der einzelnen Kontakte nachzulassen beginnt, liegt für Fe Al K bei etwa 2,5 % CH_4
" Fe Al " " 5 " "
" Fe K " " 1 " "
" Fe " " 5 " "

Bei steigendem Methangehalt werden die Kontakte Fe Al K und Fe K, also die kaliumhaltigen, prozentual am meisten in ihrer Aktivität geschwächt. Am widerstandsfähigsten erwies sich Fe Al.

Schon bei 1% CH_4 ist die Aktivität des nur mit Kalium aktivierten Kontaktes merklich kleiner als die des reinen Eisens. Am widerstandsfähigsten ist Fe Al, das bei 5% Methan bereits bessere Ausbeute liefert als Fe Al K .

Sobald kein Methan mehr zugeführt wurde, zeigten alle Kontakte wieder ihre ursprüngliche Aktivität,

Das geschilderte Verhalten der Kontakte gegen Methan wurde in mehreren, hier nicht besonders aufgeführten Versuchen reproduziert.

Die Schädigung der Kontakte durch das Methan verursacht einen wesentlich größeren Verlust in der NH_3-Ausbeute, als die durch die Anwesenheit des Methans verursachte Verminderung des Partialdruckes von $N_2 + H_2$ [x)] ausmachen kann.

Es wurden auch Versuche gemacht, dem Reaktionsgas einen schwereren Kohlenwasserstoff, Pentan, beizugeben. Da häufig starke Rußabscheidung den Kontaktraum verstopfte, ließ sich der Vergiftungsvorgang nicht einwandfrei beobachten.

Die Analysen der pentanvergifteten Kontakte ergaben:

Kontakt	Carbid-Kohlenstoff	Dementspr. Fe_3C	Röntgenograph.	Rußabscheidung
Fe Al K	0,16%	2,4%	wenig Fe_3C	viel
Fe Al	0,02%	0,3%	kein "	viel
Fe	2,12%	31%	viel "	sehr wenig

Bemerkenswert erscheint hier, daß der Kontakt aus reinem Eisen den Kohlenstoff als Karbid aufnimmt, während die aktivierten Kontakte ihn als Ruß abscheiden.

---

x) siehe auch Bericht 6.3.1939, Dr. Heinzel, Ammoniakfabrik Op.

Vergiftung mit HCN. Figur 9

Die beobachtete besonders starke Schädigung der kaliumhaltigen Kontakte ließ uns vermuten, daß sich am Kontakt intermediär Blausäure bildet, die ihrerseits als Gift wirkt. Bekanntlich läßt sich nämlich HCN darstellen[x] durch Überleiten von NH_3 oder Stickstoff über ein Gemenge von Ätzkali und Kohle bei hoher Temperatur mit Eisen als Katalysator. Deshalb wurde geprüft, ob Blausäure bei der NH_3-Synthese ein Kontaktgift ist (siehe Figur 9) .

HCN wurde dargestellt durch Eintropfenlassen einer KCN-Lösung in H_2SO_4. Durch mehrfache Destillation wurde die Blausäure gereinigt. Das Verhalten der Kontakte 557 Fe Al K
558 Fe Al
559 Fe K
560 Fe

wurde untersucht.
Es zeigte sich, daß bis zur Konzentration von 0,06% HCN keiner der Kontakte beschädigt wurde. Eine stoßartig zugegebene große Menge von etwa 0,5 bis 1 Ltr. gasförmig. HCN bewirkte die Entstehung einer NH_3-Menge, die ein Vielfaches der durch das NH_3 N_2+H_2-Gleichgewicht gegebenen Konzentration betrug. Die Kontakte überdauerten die Zugabe der grossen Menge Blausäure ohne Schädigung.

Das bedeutet: Die Blausäure wird am Kontakt zersetzt und zum großen Teil zu NH_3 hydriert.

Das Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Methan einerseits und Blausäure und Wasserstoff andererseits liegt selbst in Gegenwart von Kalium und Eisen bei unseren Versuchsbedingungen weit auf der Seite des Ammoniaks. Die Blausäure ist also nicht als Kontaktgift für die NH_3-Synthese anzusehen, womit auch unsere obenerwähnte Vermutung hinfällig wird.

---

x) K.A. Hofmann, Lehrb. der Anorg.Chemie, Seite 401 .

Vergiftung mit Argon.

Bomben-Argon mit 7% N_2 wurde durch Verdichten bei -80^0 gereinigt.
Es wurde dem Reaktionsgas in Mengen bis 0,5% Argon - das entspricht etwa dem Argon-Gehalt des Frischgases - zugesetzt.
An den Kontakten Fe Al K
Fe Al
Fe
wurden keine Vergiftungseffekte bemerkt.

Zusammenfassend läßt sich über die ausgeführten Versuche folgendes sagen: Hatten schon die Vorversuche gezeigt, daß die bisher gültige Anschauung über die Rolle des Stabilisators im Ammoniakkontakt erweitert werden muß, so läßt die große Zahl der systematisch ausgeführten Versuche darüber hinaus noch folgende Einzelheiten erkennen: Zweifellos tritt bei der Vergiftung eine Wechselwirkung ein zwischen dem Gift und dem Katalysator einerseits sowie dem Aktivator andererseits. Über die Wechselwirkung zwischen Gift und Katalysator erfahren wir etwas aus den mit Schwefelwasserstoff angestellten Versuchen, bei denen die gleichen Giftmengen einmal stoßweise in ganz kurzer Zeit, ein andermal während längerer Zeit zugeführt wurden. Aus der Tatsache, daß das stoßweise Hinzufügen schwächer schädigt als das Hinzufügen während längerer Zeit, muß man schließen, daß die Vergiftung des Katalysators eine gegenüber der Ammoniaksynthese langsam verlaufende Reaktion ist; denn wir kommen mit den Ammoniakausbeuten bei unseren Strömungsgeschwindigkeiten bis nahezu ans Gleichgewicht heran, hieraus folgt, daß die ganze über den Kontakt geleitete Gasmenge Gelegenheit zu chemischem Umsatz hat. Das gleiche muß natürlich auch für etwa beigefügten Schwefelwasserstoff gelten.

Weiterhin ist eine direkte Wechselwirkung zwischen Giftgas und Katalysator bei der Vergiftung mit Phosphorwasserstoff mikroskopisch beobachtet worden. Wenn man sich die Porengröße des Ammoniakkontaktes ausrechnet, und zwar die Größe der kleinsten Poren, deren Durchmesser sich etwa aus der

Teilchengröße der eingelagerten Aluminiumoxydpartikel sowie der Größe der Eisenkristallite zu 5 x 10^{-7} cm ergibt, so ist es verwunderlich, daß der Phosphorwasserstoffangriff jedenfalls beim aktivierten Kontakt, der diese Porenstruktur besitzt, nicht gleichmäßig durch das ganze Korn hindurchgegangen ist. Die erhaltenen Bilder erwecken also den Eindruck, als ob nur die gröberen, etwa mikroskopisch sichtbaren Poren für die katalytische Wirkung von Bedeutung wären. Das würde auch im Einklang damit stehen, daß unser zuschlagfreier Kontakt, also das reine Eisen, unter unseren Versuchsbedingungen seine katalytische Aktivität dauernd beibehält, weil dort die feinen Poren nach längerer Versuchszeit kaum noch vorhanden sein können.

Die Wechselwirkung zwischen Gift und Stabilisator kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn wir beispielsweise die Wirkung des Kaliums gegen Sauerstoffvergiftung vergleichen mit der Wirkung mit Schwefelwasserstoff. Bei der Schwefelwasserstoffvergiftung bewirkt das Kalium, daß die Kontakte weniger stark vergiftet werden wie reines Eisen, bei der Sauerstoffvergiftung hingegen, daß sie stärker vergiftet werden. Die anderen Komponente, das Aluminium bezw. Aluminiumoxyd, verhält sich ganz ähnlich. Es gibt Fälle, in denen seine Anwesenheit ausgesprochen ungünstig ist, wie z.B. bei der Vergiftung mit Phosphorwasserstoff und andere, in denen sie sehr günstig ist, wie beispielsweise gegenüber der vergiftenden Wirkung von Methan. Man sieht also, daß die Aktivatoren einesteils die Reaktion bestimmter Gifte mit dem Kontakt beschleunigen und die Reaktion anderer Gifte mit dem Kontakt verlangsamen, bezw. verhindern können. Auch wenn man Kalium und Aluminium miteinander kombiniert, machen sich zum Teil die Wirkungen der beiden Komponenten noch so bemerkbar, als ob sie allein vorhanden wären. Zum anderen Teil findet jedoch eine gewisse Modifikation ihrer Wirkungsweise statt. So zeigt sich z.B., daß gegenüber dem Methan der Al-K-haltige Betriebskontakt weniger giftfest ist als ein Kontakt, der kein Kalium enthält, jedoch giftfester als einer, der nur K enthält. Andererseits ist Fe Al gegen PH_3 weniger resistent als reines Eisen. Die Kombination Fe-Al-K jedoch ist widerstandsfähiger als Fe-K.

So folgt denn aus diesen Versuchen, daß es keineswegs eine Zusammensetzung des Ammoniakkatalysators gibt, die bei Zuschlag bestimmter Komponenten als optimal zu bezeichnen wäre. Die Wechselwirkung des Zuschlags mit Kontaktgiften bedingt vielmehr eine Abhängigkeit der optimalen Zusammensetzung des Kontaktes von der Zusammensetzung des Synthesegases. Dieser Gesichtspunkt scheint uns für den Betrieb nicht ganz unwesentlich zu sein, denn die Gaszusammensetzung ist beispielsweise im Endkreislauf ganz anders als im Frischgas, und es ist daher möglicherweise eine Erhöhung der Ausbeute zu erwarten, wenn man die Kontaktzusammensetzung der jeweiligen Gaszusammensetzung anpasst. Versuche hierüber sind gemeinsam mit dem Betrieb (Dr. Göggel, Dr. Heinzel, Dr. Pfundt) im Gange.

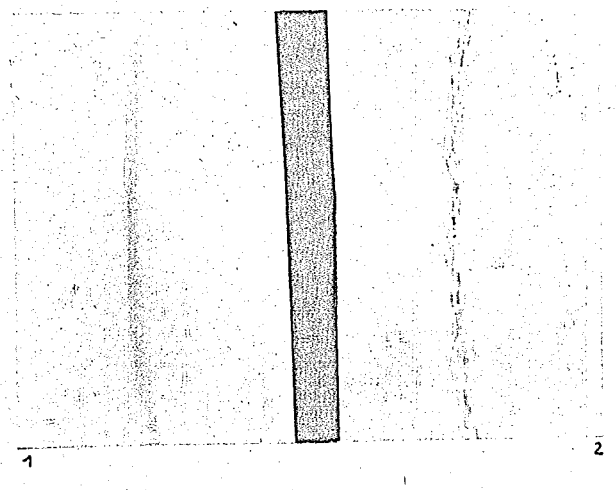
Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß alle unsere Versuche bei Atmosphärendruck durchgeführt wurden. Derartige Versuche lassen sich selbstverständlich nicht ohne weiteres auf die bei 200 Atmosphärendruck vorliegenden Verhältnisse übertragen. Unsere Befunde zeigen jedoch, daß z.B. bei der Sauerstoff-, Kohlensäure-, Schwefelwasserstoff- und Methanvergiftung die Betriebserfahrungen durchaus im Einklang sind mit unseren Versuchen, sodaß wir erwarten, daß unsere Befunde durch Anwendung von Druck nicht wesentlich modifiziert werden. Trotzdem halten wir es selbstverständlich für notwendig, daß Versuche mit ebenso reinen Ausgangsgasen, wie wir sie hier verwendet haben, auch unter Druck durchgeführt werden. Entsprechende Vorbereitungen sind auf unsere Anregung hin von Herrn Dr. Scheuermann getroffen worden, jedoch wurden dieselben durch die infolge des Krieges gegebenen Verhältnisse leider außerordentlich beeinträchtigt, sodaß auch heute noch keine Aussicht besteht, diese notwendigen Vergleichsversuche in absehbarer Zeit durchzuführen.

Es ist zu erwarten, daß die Druckversuche in Kombination mit unseren Versuchen, so wie weiteres Versuchsmaterial, das wir augenblicklich in Bearbeitung haben (wir dehnen zunächst die Vergiftungsversuche auf kalziumhaltige Kontakte aus), auch einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise des Ammo-

niakkatalysators gewähren werden. Wir glauben jedoch, daß das vorliegende Material noch nicht ausreichend ist, um hierzu fruchtbare theoretische Spekulationen zu knüpfen. Auf alle Fälle ist der Ammoniakkatalysator einer der einfachsten und in seiner Struktur durchsichtigsten Katalysatoren, die es überhaupt gibt und wir sind daher der Ansicht, daß ihm nach wie vor als Studienobjekt eine ganz hervorragende Bedeutung zukommt.

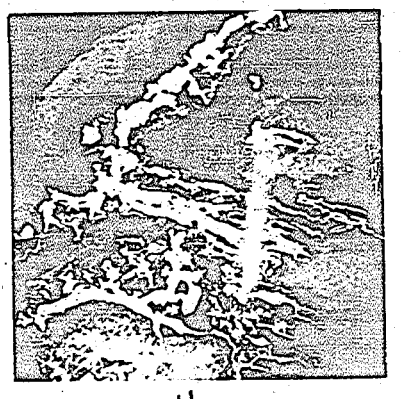
Brill Peters

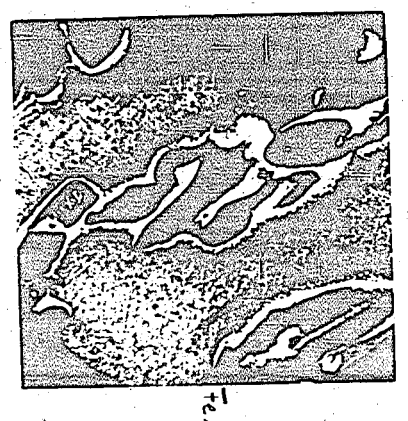
Die Arbeit wurde in der Zeit vom April 1939 bis Dezember 1940 in der Gruppe Dr. Brill ausgeführt.

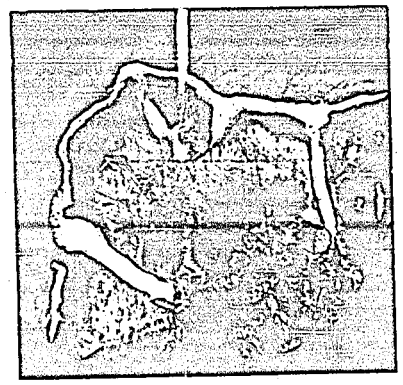


Figur I.

Ausschnitt aus Röntgen-Debye-Aufnahmen zweier Kontakte. 1 ist ein aktiver, ungesinterter Kontakt. 2 ist ein durch Temperatureinfluss gesinterter Kontakt, der seine Aktivität eingebüsst hat.





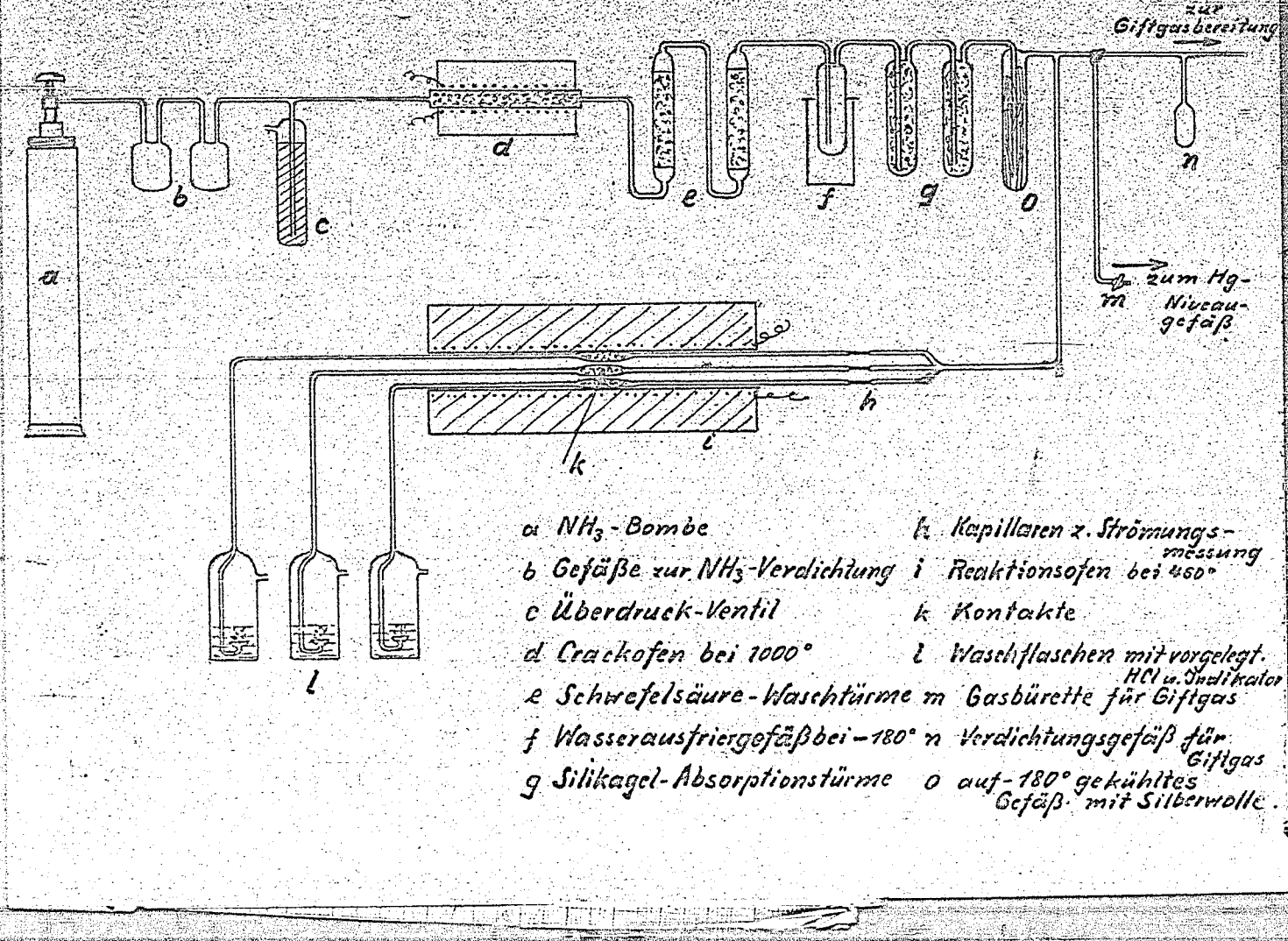


Figur 11.

Angriff von Kontakten durch Phosphorwas-
serstoff. Die hellgefärbten Zonen an der
äusseren Oberfläche bezw. an Spalten und
grösseren Poren lassen die Einwirkung des
Kontaktgiftes gut erkennen.

7602

Fig. 1



a NH_3-Bombe
b Gefäße zur NH_3-Verdichtung
c Überdruck-Ventil
d Crackofen bei 1000°
e Schwefelsäure-Waschtürme
f Wasserausfriergefäß bei −180°
g Silikagel-Absorptionstürme
h Kapillaren z. Strömungsmessung
i Reaktionsofen bei 480°
k Kontakte
l Waschflaschen mit vorgelegt. HCl u. Indikator
m Gasbürette für Giftgas
n Verdichtungsgefäß für Giftgas
o auf −180° gekühltes Gefäß mit Silberwolle.

F 003

Figur 2 — O_2-Vergiftung

Versuch Nr. 28

—— 55% Fe Al K

– – – – 55% Fe Al

– · – · – 560 Fe

O_2 0,002 %

O_2 0,004 %

O_2 0,006 %

O_2 0,010 %

Glühen 1550°

Glühen 1550°

Glühen 1550°

Glühen 1550°

26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0

2,26
2,24
2,22
2,20
2,18
2,16
2,14
2,12
2,10
2,08
2,06
2,04
2,02

12 14 16 18 20 22 8 10 12 14 16 18 20 22 8 10 12 14 16 18 20 22 8 10 12 14 16 18 20 22 8 10

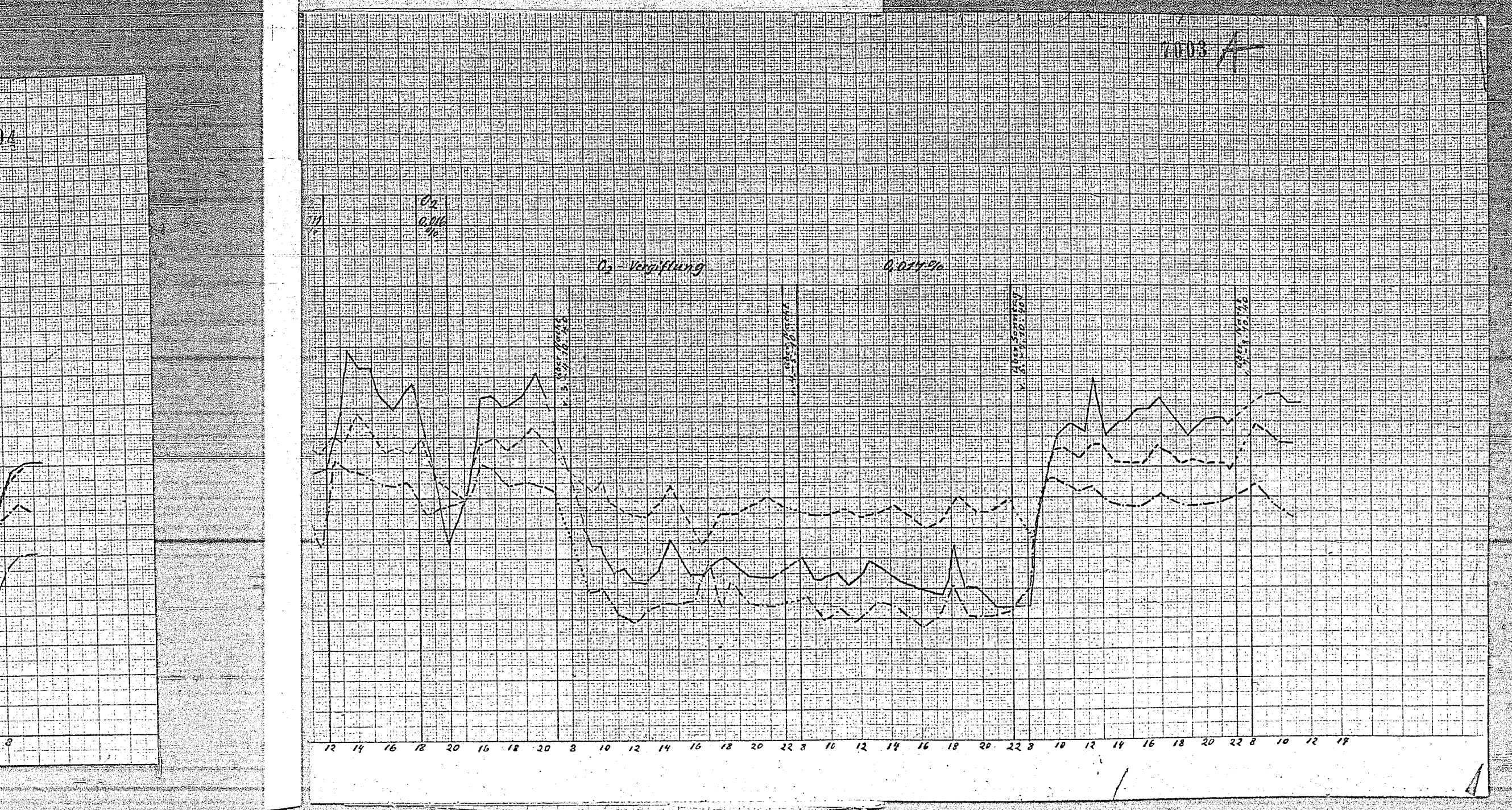

O2
0,016
%
O2 – Vergiftung
0,044 %
Ausgangswert
Ausgangswert
12 14 16 18 20 16 18 20 8 10 12 14 16 18 20 22 8 10 12 14 16 18 20 22 8 10 12 14 16 18 20 22 8 10 12 14 16 18

Figure 2-C Drawing No. 31

— — Fe AM X 557

– – – Fe AM 552

— · — Fe M 553

— — — Fe 561

Effect of Mn on Fe-Mn-Al-C alloys aged at 482°C

Effect of Mn on Fe-Mn-Al-C alloys aged at 538°C

Effect of Mn on Fe-Mn-Al-C alloys aged at 593°C

Weight Quench 0.05%

0.10% 03

0.20% 05

0.40% 07

0.80% 08

1.60% 09

7004

Figure 3

7005

——— 557 Fe 41 K P12 CO_2-Integrierung

— — — 558 Fe 41 K

— · — · — 560 Fe

0,002 % CO_2 | 0,002 % CO_2 | 0,004 % CO_2 | 0,004 % CO_2 | 0,01 % CO_2 | 0,01 % CO_2 | 0,01 % CO_2 | 0,012 % CO_2 | 0,015 % CO_2

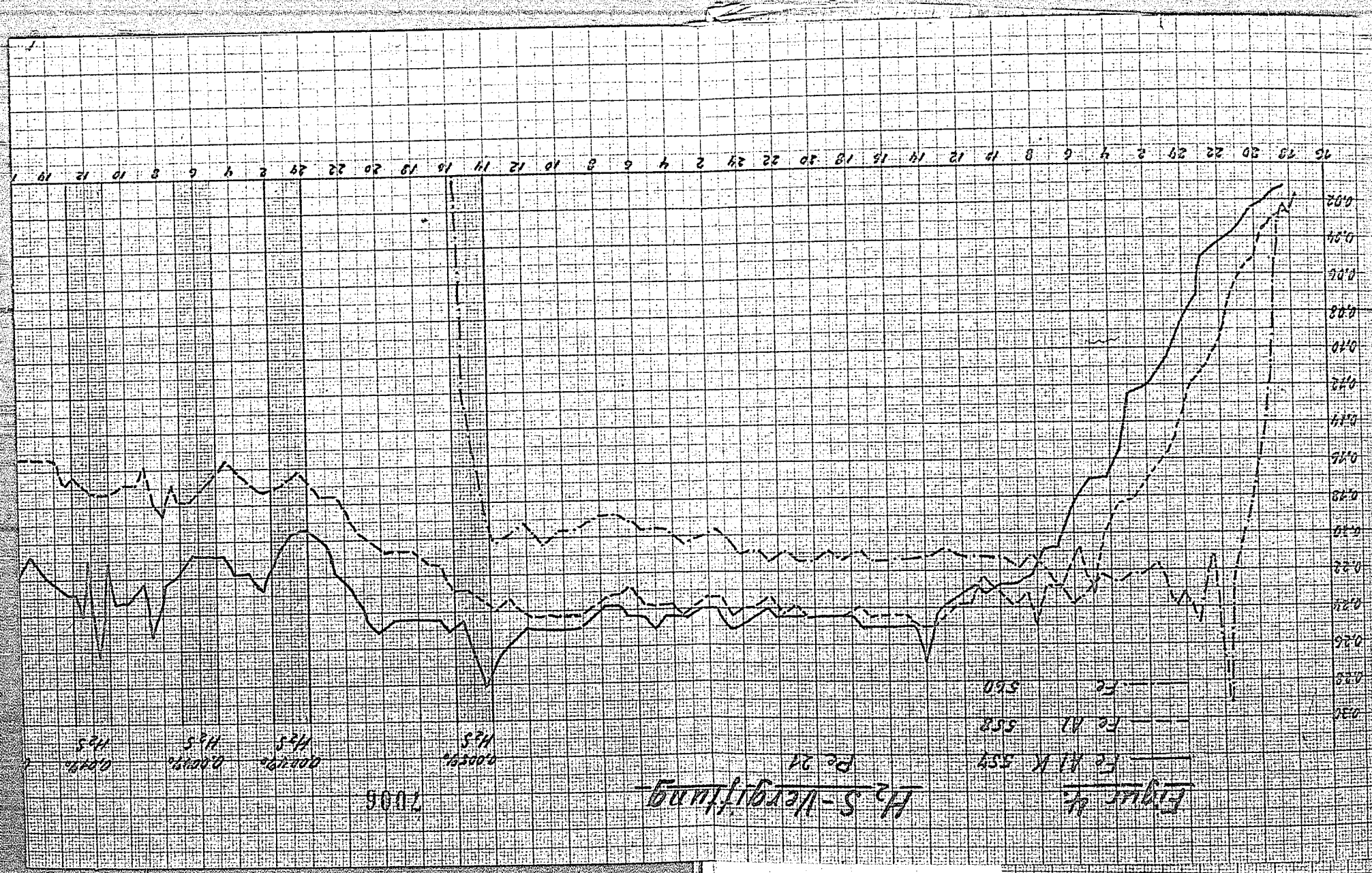
0,24 0,22 0,20 0,18 0,16 0,14 0,12 0,10 0,08 0,06 0,04 0,02

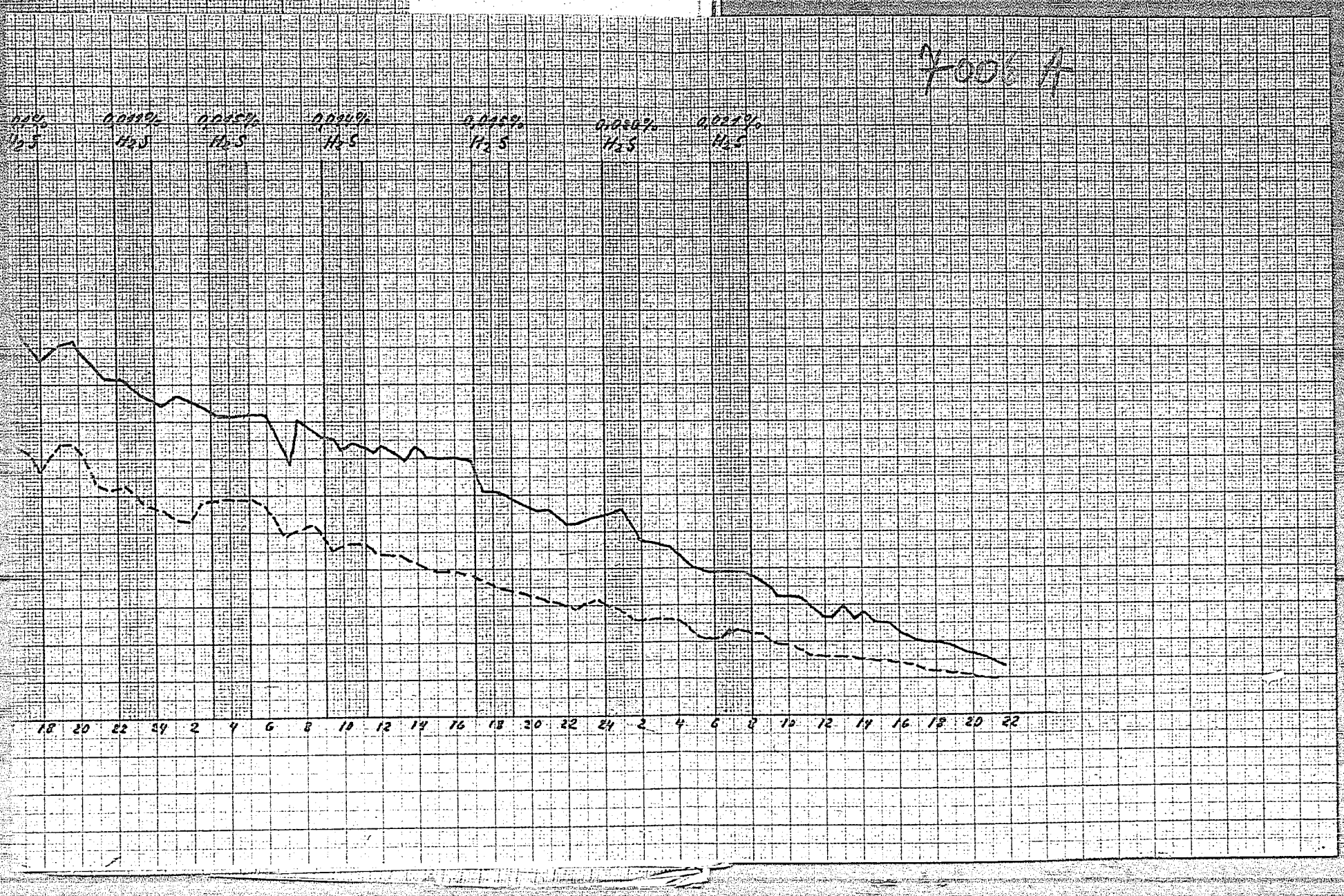
12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 24 28 2 4 6 8 10 12 14

0,24 0,22 0,20 0,18 0,16 0,14 0,12 0,10 0,08 0,06 0,04 0,02

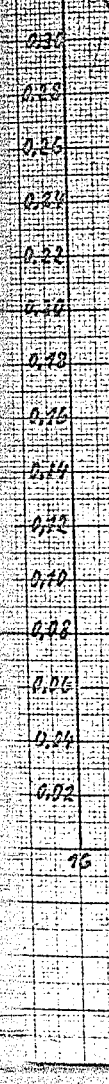
16

EASTMAN


H2S-Vergiftung
Fe 24
Fe Al K 552
Fe Al 552
Fe 560
1006
0,02
0,04
0,06
0,08
0,10
0,12
0,14
0,16
0,18
0,20
0,22
0,24
0,26
0,28
0,30


0,0%
H2S
0,0180%
H2S
0,0450%
H2S
0,0900%
H2S
0,0450%
H2S
0,0450%
H2S
0,0225%
H2S
18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22

700 м


0,30
0,28
0,26
0,24
0,22
0,20
0,18
0,16
0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
16

Figur 4a

Versuch 37

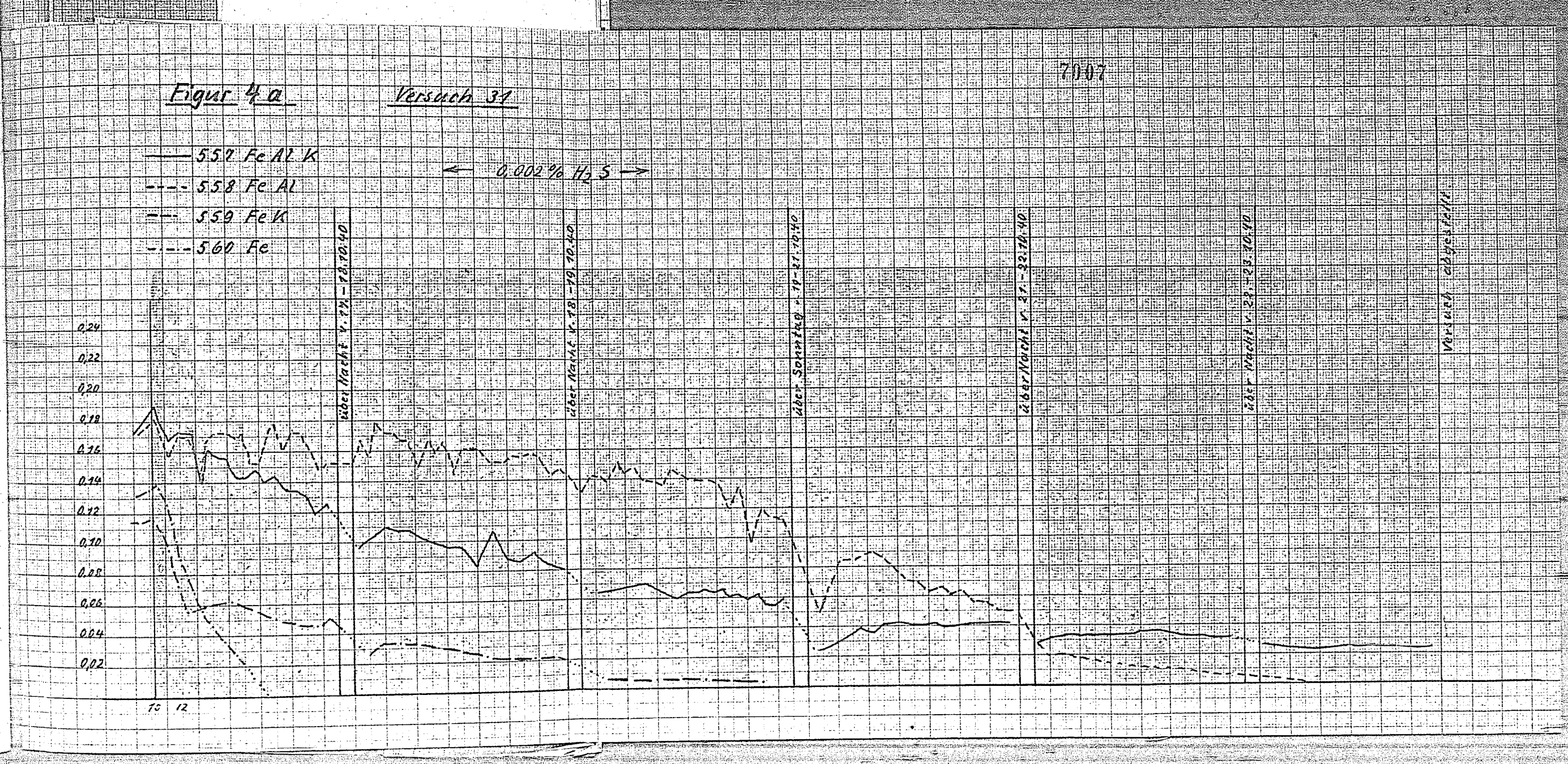
—— 557 Fe Al K

---- 558 Fe Al

— — 559 Fe K

-·-·- 560 Fe

← 0,002 % H_2S →



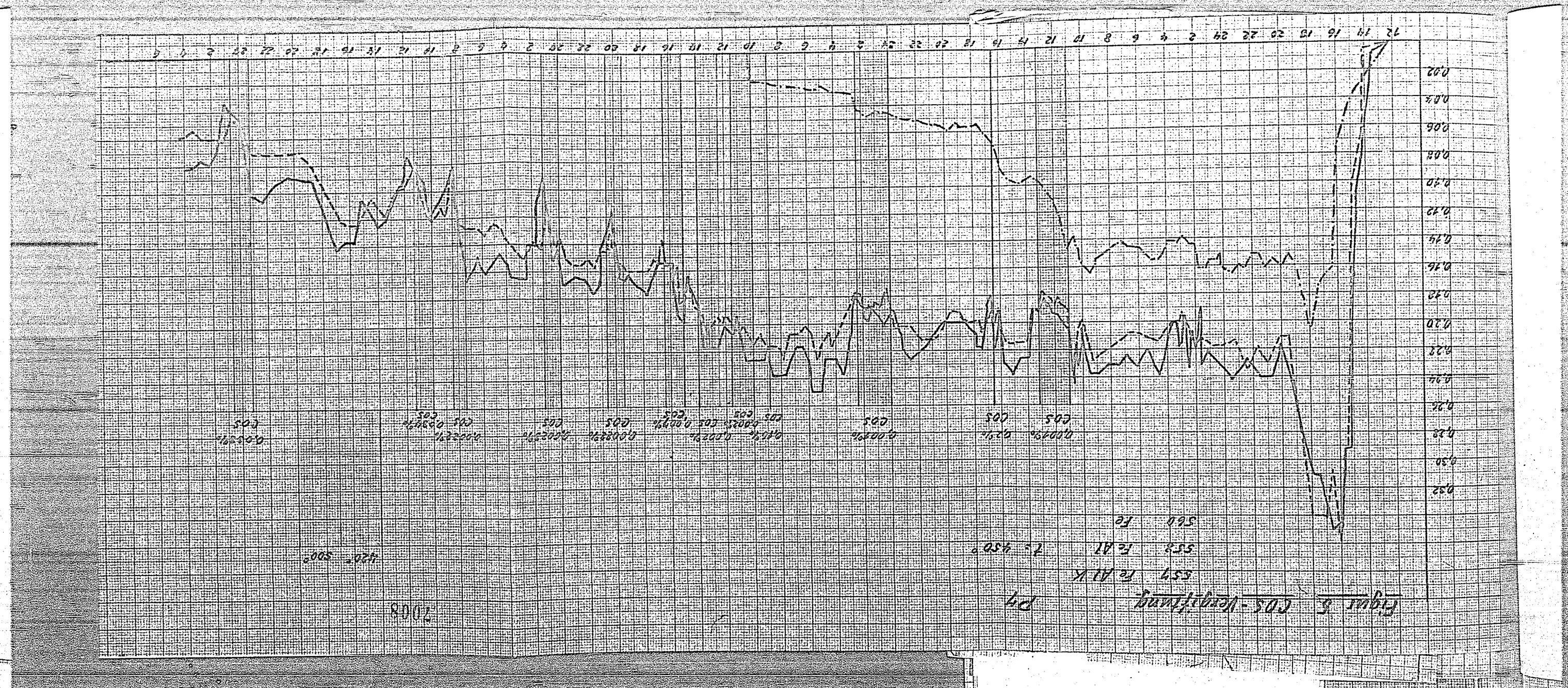


Figure 5 COS-Verzögerung

7009

Figur 6 $Si H_4$ - Vergiftung

——— 557 Fe Al K Pe 22

– – – 558 Fe Al

–·– 560 Fe

0,005% $Si H_4$ 0,005% $Si H_4$ 0,01% $Si H_4$ 0,01% $Si H_4$ 0,01% $Si H_4$ 0,02% $Si H_4$ 0,002% $Si H_4$

0,32 0,30 0,28 0,26 0,24 0,22 0,20 0,18 0,76 0,74 0,72 0,70 0,68 0,66 0,64 0,62

8 10 12 14 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6

X13A8

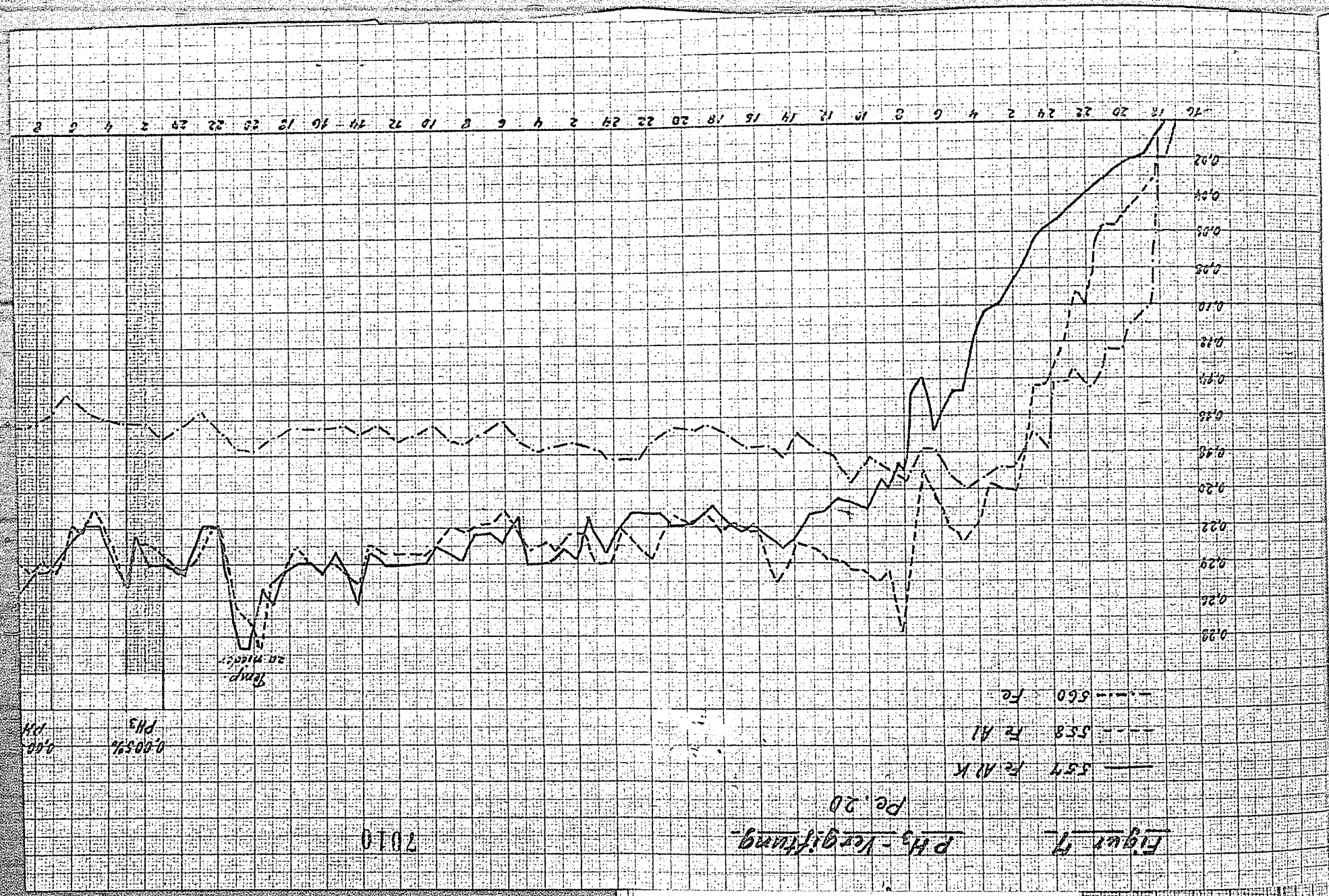
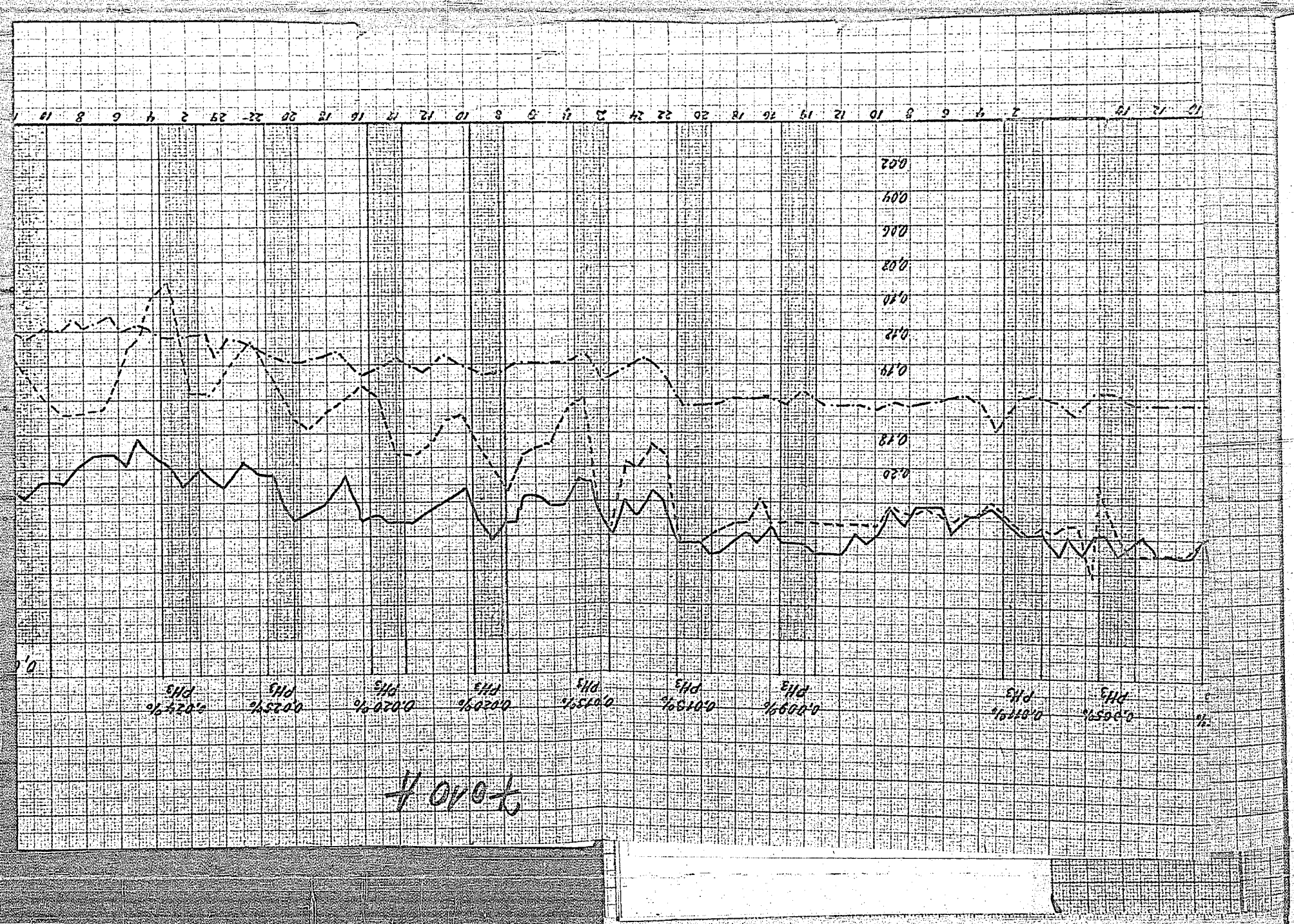
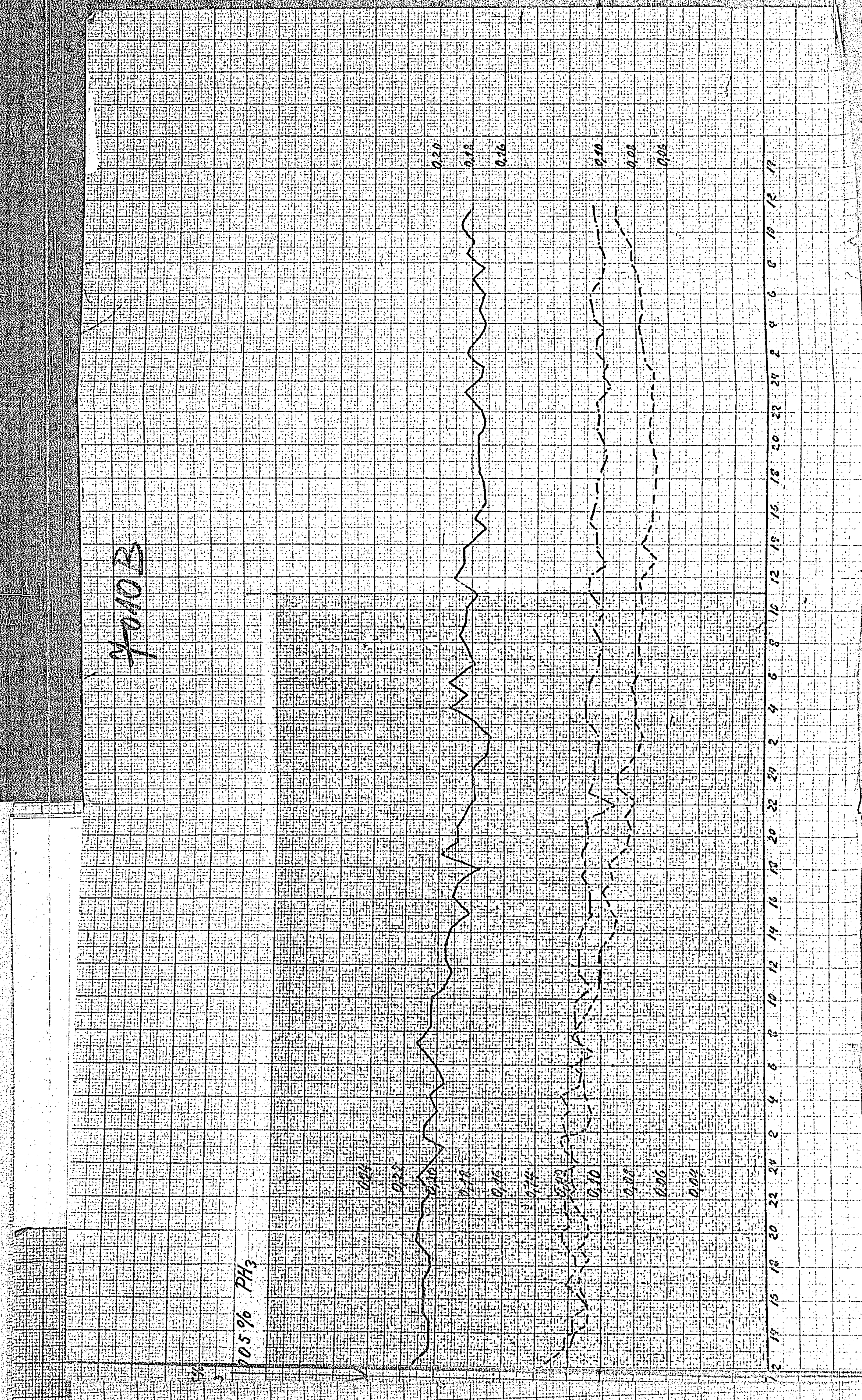
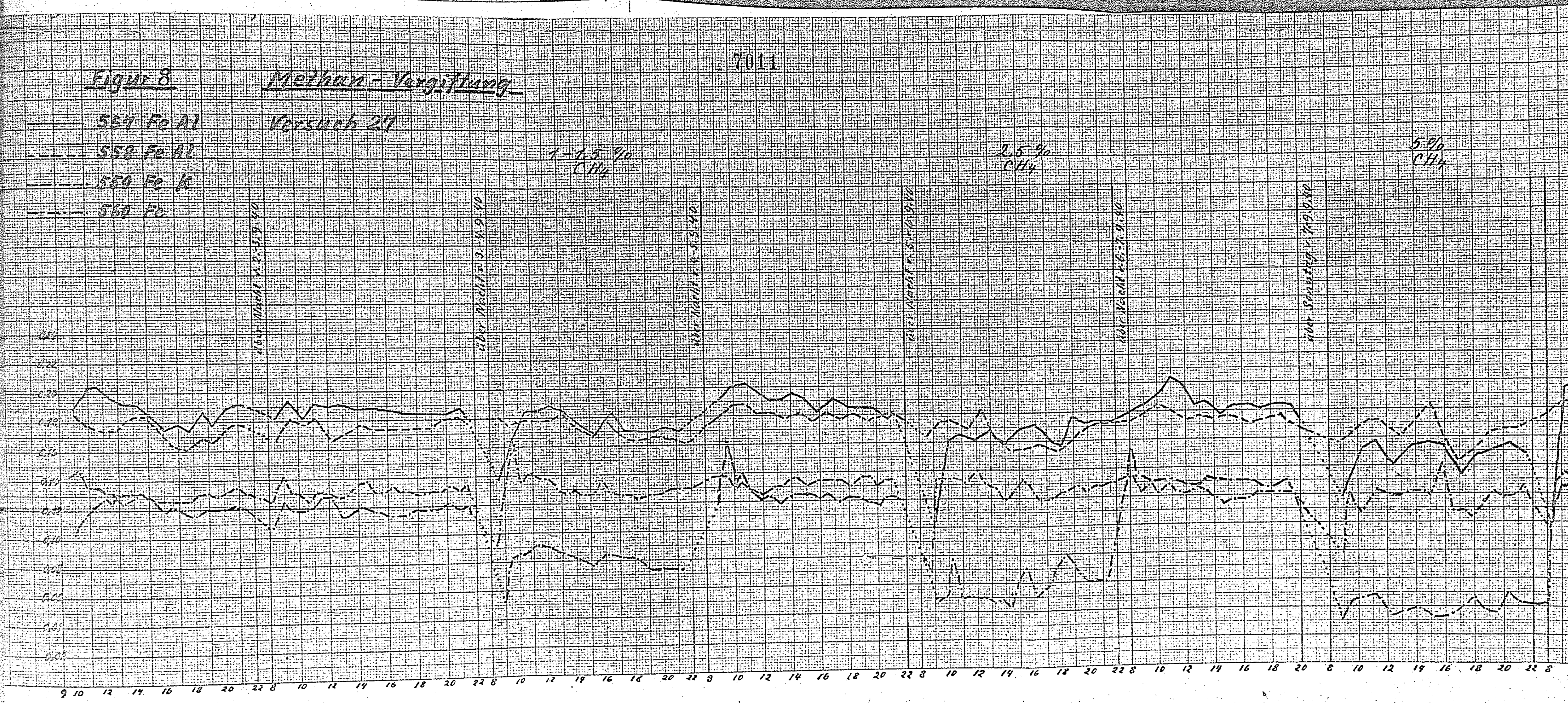


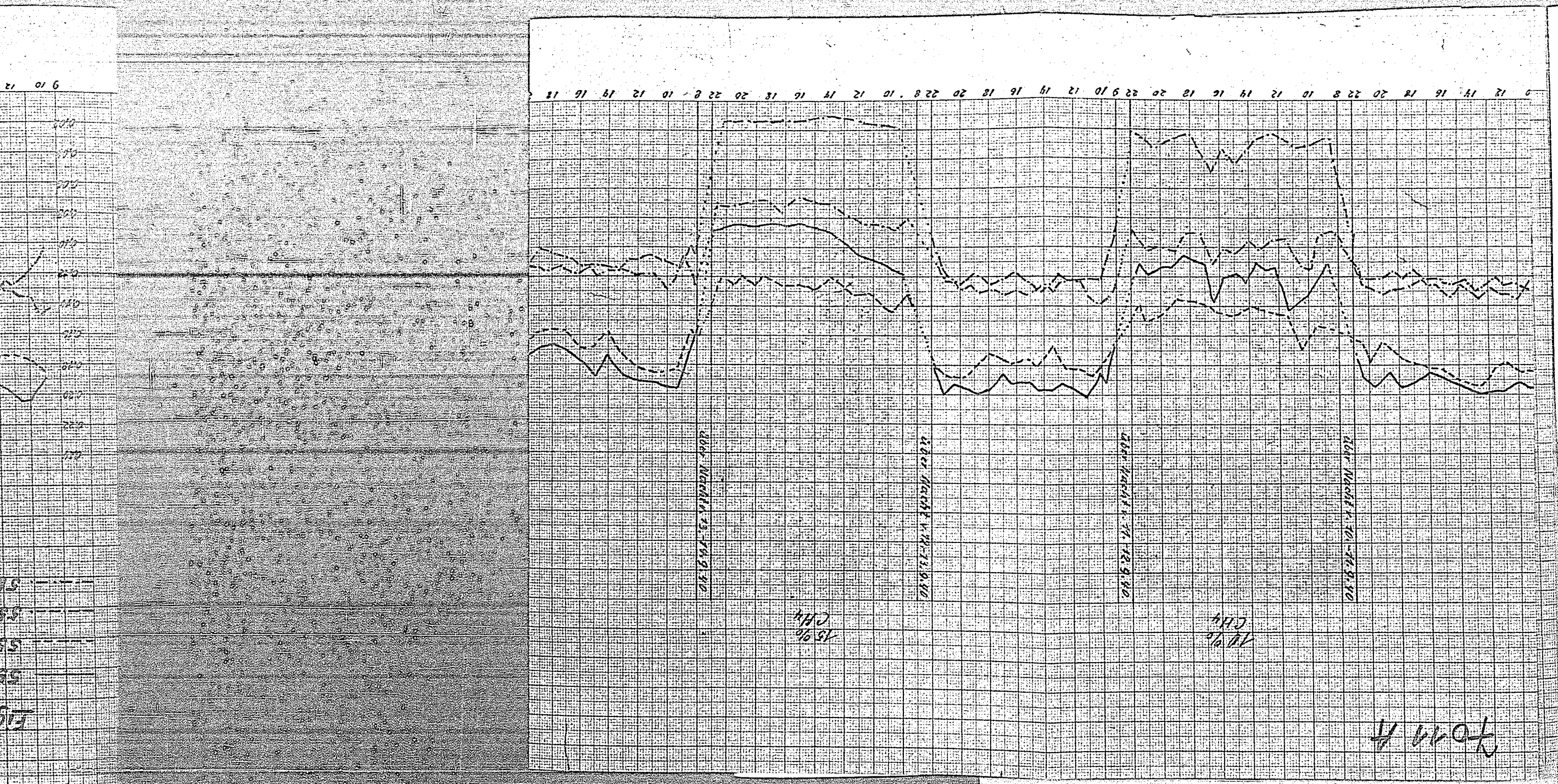
Figure 7
PHS - Leegfitting
Pc. 20
557 Fe MK
558 Fe Al
560 Fe
Temp
0.0054 PHS
7010

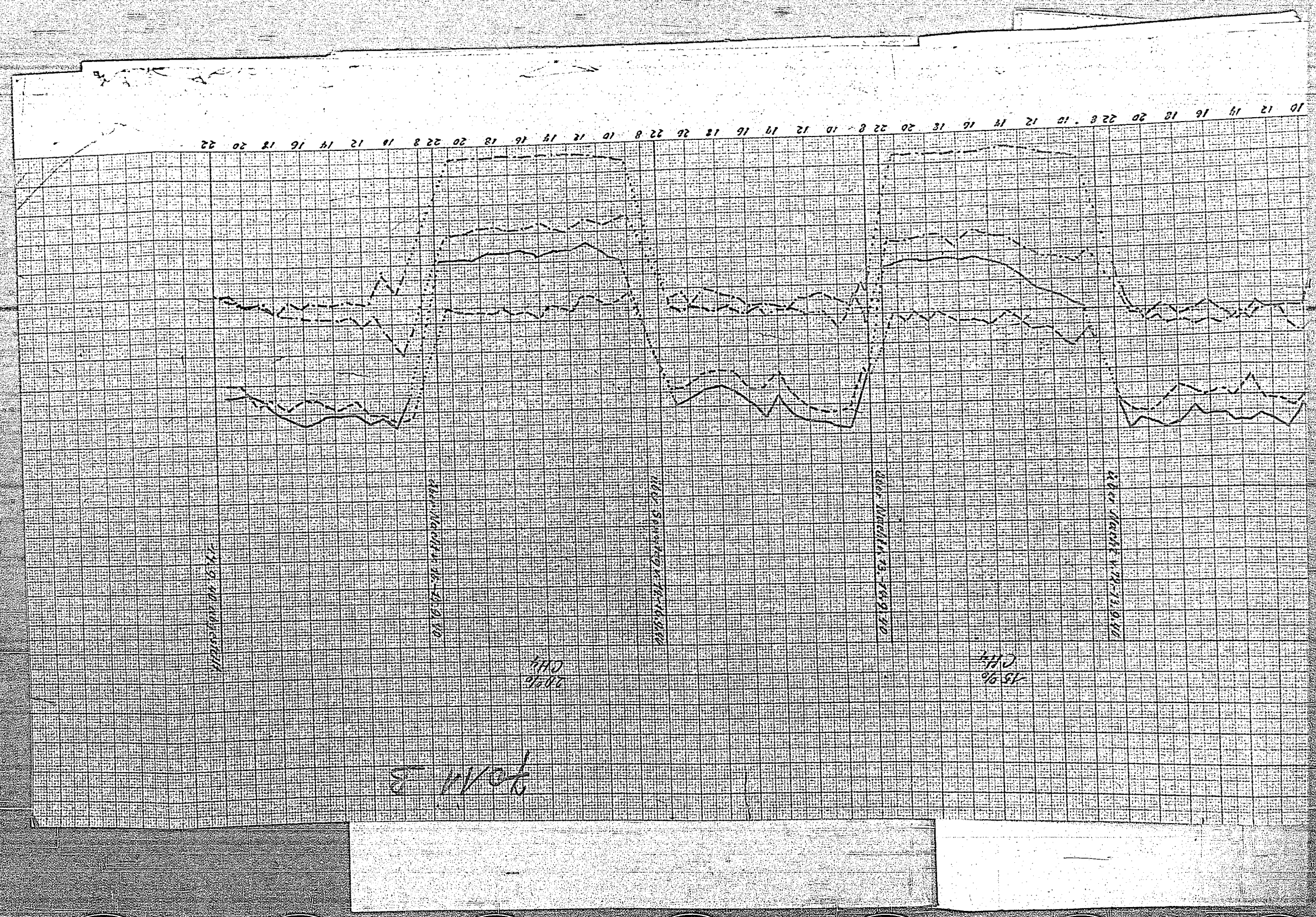


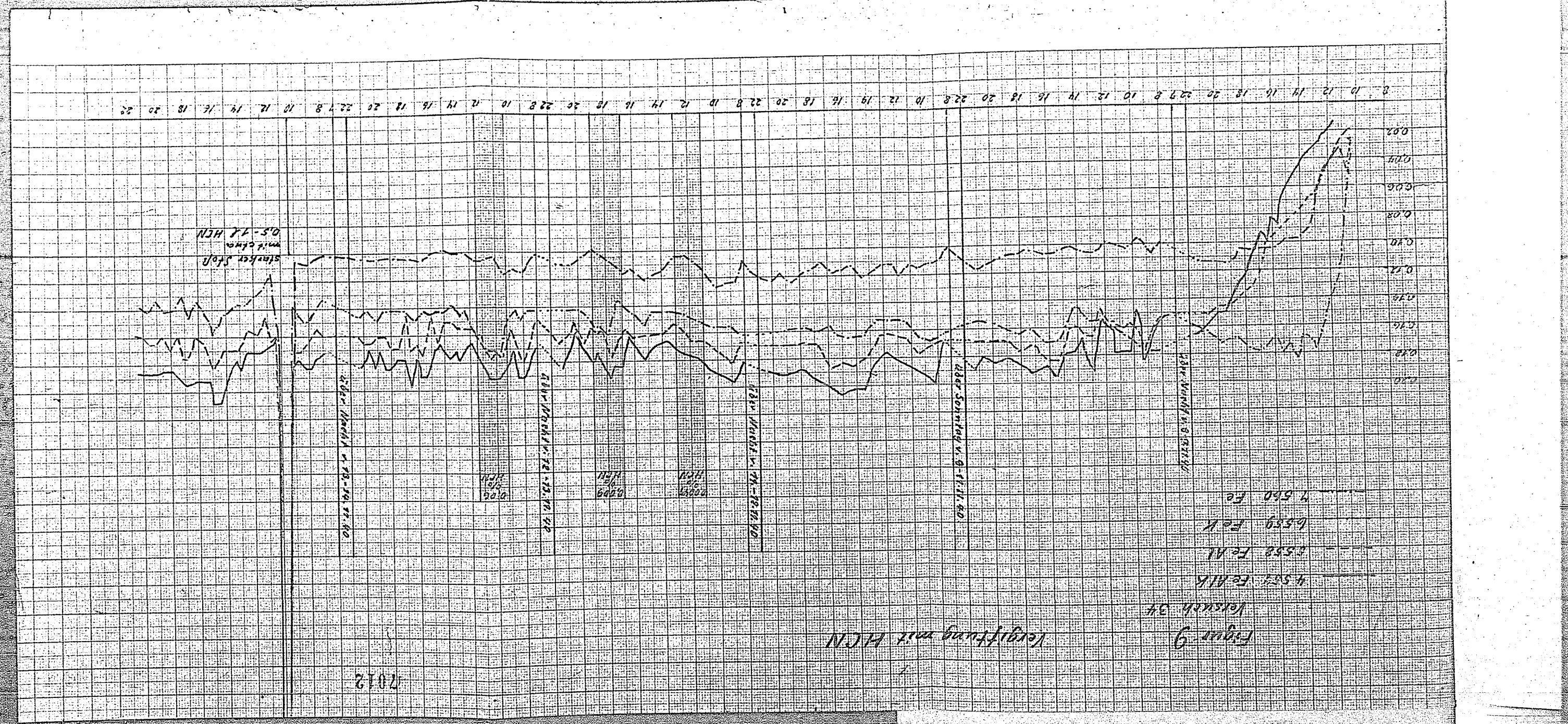

0.5% PH3

7011


Figur 8
Methan - Vergiftung
Versuch 27
554 Fe Al
559 Fe Al
550 Fe K
560 Fe
1-1,5 %
CH4
2,5 %
CH4
5 %
CH4


Tab. A
Aver. Month 73-79 DM
Aver. Month 73-79 DM
Aver. Month 73-79 DM
Aver. Month 73-79 DM
15 % Chly
12 % Chly




Starter Flow
with Ethan
0.5-1.1 HCN
Levoglykang mit HCN
Figur 9
Versuch 34
4552 Fe-Mk
4552 Fe-Al
4559 Fe-K
7510 Fe
Zeit in Minuten nach Start
Zeit in Minuten nach Start
Zeit in Minuten nach Start
Zeit in Minuten nach Start
7012

7013

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1653

22. Mai 1941

Dr. Klein

Die Bestimmung der Bromzahl in Benzinen und anderen olefinhaltigen Flüssigkeiten.

S40
IIA-1308

Shell B/1303

AMMONIALABORATORIUM OPPAU

22. Mai 1941
Dr.Kl/Sch.

Die Bestimmung der Bromzahl in Benzinen und anderen olefinhaltigen Flüssigkeiten.

Bei der Krackung von Öl auf Benzin, die von dem Unterzeichneten zusammen mit Dr. Seidler bearbeitet wird, wurde eine Olefinbestimmungsmethode benötigt, die schnell und sicher die Bromzahl für das Krackbenzin und seine Fraktionen liefert. Darüber hinaus sollte sie auch in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen, wie sie in den Umsetzungsprodukten von Olefinen mit CO ("Oxoverfahren") vorkommen, brauchbar sein. Keine der vorhandenen Methoden genügt diesen Anforderungen.

Die hier beschriebene neue Tieftemperaturmethode beruht auf der Tatsache, daß bei etwa -50° bis -80° sich die Halogene fast ebenso schnell an Doppelbindungen anlagern wie bei Zimmertemperatur, während die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen, insbesondere die Substitution, sehr stark herabgesetzt wird. Für die Ausführung besonders geeignet war die Titration der Olefine mit einer Bromlösung in Chloroform bis zur schwachen Gelbfärbung.

gez. G. Wietzel

Erforderliche Lösungen.

A) Lösung von 25,00 g Brom in Chloroform zu 250 cm^3.
Die Lösung wird täglich frisch hergestellt, da sie bei längerem Lagern Bromwasserstoff entwickelt, der polymerisierend wirken kann.
1 cm^3 dieser Lösung = 0,1 g Br.

B) Als Verdünnungsmittel: Mischung von 1 Vol. Methanol mit 2 Vol. Toluol und 3 Vol. Chloroform.

C) Lösung von 25,6 g Cyclohexen, techn.rein I.G., frisch destilliert in Normalbenzin zu 500 cm^3. 1 cm^3 davon entspricht theoretisch der gleichen Menge von A). In der Praxis kommen kleine Abweichungen vor, die meist 1% nicht übersteigen. Es gilt dann der Titer aus der Bromeinwaage.

T2AE

Ausführung der Bestimmung.

In einem Dewar-Gefäß mit Kältemischung (feste Kohlensäure-Methanol) wird ein weites Reagensglas mit 8-10 cm^3 Verdünnungslösung B), in der eine bekannte Menge des zu prüfenden KW-Gemisches gelöst ist, gekühlt und unter mäßigem Schütteln mit der Bromlösung A) auf bleibende schwach gelbe Farbe titriert. Von dem Verbrauch werden 0,05 cm^3 für die Erzeugung des gelben Farbtones abgezogen.

$$\text{Bromzahl} = \frac{cm^3 \text{ Lösg. A)} \times 10}{\text{Einwage}}$$

Die Bestimmung verlief bei allen bisher geprüften Benzinen (Krack- und Polymerbenzine) glatt. Die Ausführung beansprucht einige Minuten, da die Br-Entfärbung augenblicklich erfolgt. Lediglich im Fall des Diisobutylens dauert die Titration länger, da die Entfärbung der Bromlösung gegen Ende nur langsam erfolgt. Hier konnte jedoch die Dauer dadurch wieder abgekürzt werden, daß mit Bromlösung übertitriert wurde, und zwar auf bleibendes stärkeres Gelb als das einer 0,25%igen wäßrigen Kaliumchromatlösung. Der Überschuß wurde nach 5-10 Min. mit Lsg. C) zurücktitriert. (Ähnlich scheint sich Triisobutylen zu verhalten.) In Mischungen mit anderen Olefinen macht sich das Diisobutylen selbst bei 33 % Gehalt nur noch wenig bemerkbar. Der Endpunkt der Titration ist in jedem Falle scharf.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde sowohl an isolierten Olefinen als auch an Mischungen geprüft.

Es wurde gefunden für	Bromzahl		
i-Hexylen	192	(Theorie	190)
Cyclohexen	195	("	195)
Diisobutylen	144,5	("	143)
Polymerbenzin Fraktion 95-98°	165	("	für C_7H_{14} 163)
" " 122-124°	137	("	" C_8H_{16} 143)

Das analytische Labor Oppau (Dr. Hennesthal und Dr. Müller) hat eine Reihe weiterer Olefine mit ähnlichem Erfolg nach dieser Methode bestimmt.

Aldehyde und Ketene sind ganz ohne Einwirkung auf die Olefinbestimmung.

0,20 cm^3 i-Hexylen verbrauchten 2,70 cm^3 Br-Lsg.
0,20 " " + 0.20 cm^3 eines gleichteiligen Gemisches von Methyläthylketon und Propionaldehyd verbrauchten ebenfalls 2,70 cm^3 Br-Lg.

Alkohole wirken selbstverständlich nicht ungünstig. Sie können sogar als Lösungsmittel gebraucht werden.
Aromaten und Hydroaromaten verfälschen die Bromzahl ebenfalls nicht:
Ein Gemisch von 1,5 g Cyclohexen + 1,5 g i-Hexylen + 1,5 g Diisobutylen wurde mit 4,5 g einer Lösung versetzt, die zu gleichen Vol. Teilen aus Cyclohexan, Benzol, Xylol und Tetralin bestand. Die Bromzahl der Mischung war 176 (Theorie 175).

Hinweise zur Vermeidung von Fehlern.

Das Brom wird natürlich in den bereits zu mehr als 80% mit Chloroform gefüllten Meßkolben eingewogen. Im leeren Kolben würde es infolge seines hohen Dampfdruckes einen Teil der Luft verdrängen, der durch ein Mehr an Brom ausgeglichen werden müßte.
Der geringe Bromverlust durch Verdampfen von Brom während der Titration (Geruch!) ist zu vernachlässigen, wie ein besonderer Versuch bei 27° Raumtemperatur zeigte.
Dagegen muß der Volumfehler für genaue Messungen berücksichtigt werden, der dadurch entsteht, daß die Bromlösung bei 20° im Meßkolben aufgefüllt wird, dagegen im Sommer in der Bürette bei weit höheren Temperaturen zur Anwendung gelangt. Er beträgt bei 28° bereits rund 1 %. Äußerst wichtig sind Alter und Lagerung der Olefine. Ein in kleinem Fläschchen, das nur zu einem Viertel gefüllt war, aufbewahrtes, ursprünglich besonders reines Diisobutylen zeigte nach einigen Monaten eine Bromzahl von 124,4 (Kontrolle 124,8), dafür starke Peroxydreaktion gegen Jodkali. Ein in Literflasche, die zu 3/4 gefüllt war, ebensolange aufbewahrtes technisch reines Diisobutylen hatte die Bromzahl 137 und zeigte schwächere Peroxydreaktion. Nach Destillation wurde daraus ein peroxydfreies Produkt von der oben schon genannten Bromzahl von 144,5 erhalten (Theorie 143).

Von Benzinen mit hohem Dampfdruck entnimmt man Proben mittels einer Pipette, die aus einer Kapillare mit unten anhängendem erweitertem Gefäß besteht und die so weit ins Benzin eingesenkt wird, daß die Flüssigkeit in der Kapillare steht. (Nicht saugen!) Jede andere einfache Arbeitsweise führt zu Gasverlusten. Den Inhalt der Pipette kann man leicht verlustlos ins tiefgekühlte Röhrchen bringen. Dort aber geht auch bei langsamer Titration infolge der tiefen Temperatur ganz sicher nichts mehr verloren.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Krackung und Verarbeitung von Krackolefinen wurde eine neue Methode der Bromzahlbestimmung ausgearbeitet, bei der durch Anwendung tiefer Temperaturen (-50° bis -80°) Nebenreaktionen praktisch ganz vermieden werden.

Bei dieser Methode reagieren ausschließlich die Olefine.

Aromaten, Naphthene, Alkohole, Aldehyde und Ketone beeinflussen die Bestimmung nicht. Auch gegen Schwefel und seine Verbindungen ist die Methode nicht empfindlich.

Die Arbeitsweise hat den Vorteil großer Einfachheit, Schnelligkeit und völlig ausreichender Genauigkeit. Sie wird seit Mitte 1940 in der Arbeitsgruppe des Unterzeichneten laufend angewandt.

L Riva

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1655
21. Mai 1941

7018

Dr.Stade

Über die Darstellung von Allylamin aus Allylsenföl

Zurück an
Stickstoffabteilung

S 40
IA-1311

7019

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

21. Mai 1941
Dr.Sta/Gg.

gez. G. Wietzel

Über die Darstellung von Allylamin aus Allylsenföl

Übersicht

Bei der Darstellung von Allylamin durch saure Spaltung von Allylsenföl ging bisher der im Senföl enthaltene Schwefel in Form von Kohlenoxydsulfid verloren. Gemäß vorliegendem Bericht wird zur Vermeidung dieses Verlustes das Senföl durch Anlagerung von Schwefelalkali in ein N - allyl - dithiocarbaminsaures Salz übergeführt und dieses durch Säurezusatz in Allylaminsalz und Schwefelkohlenstoff zerlegt. Letzterer kann mit Ammoniak zu Ammoniumrhodanid und dieses mit Allylchlorid gemäß O.Z. 10 552 zu neuem Allylsenföl umgesetzt werden. Der zur Herstellung des Schwefelalkalis erforderliche Schwefelwasserstoff wird bei der Darstellung von Ammoniumrhodanid aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak als Nebenprodukt gewonnen.

I n h a l t

	Seite
Übersicht	1
Einleitung und Problemstellung	3
Versuche zur Umsetzung von Allylsenföl mit H_2S in saurem Medium	4
Reaktionsstufe I: Anlagerung von Alkali- oder Erdalkalisulfid oder -hydrosulfid an Allylsenföl zu N-allyldithiocarbaminsauren Salzen.	5
Menge und Art des Lösungsmittels	5
Zusätzliche Anwendung von H_2S	6
Menge des Schwefelalkalis	6
Temperatur	6
Reihenfolge des Zusatzes der Reaktionsteilnehmer	7
Art des Alkalis	7
Lösungsvermittler	8
Reaktionsstufe II: Spaltung des Dithiocarbamates in Aminsalz, Schwefelkohlenstoff und Alkali- bzw. Erdalkalisalz durch Ansäuern.	9
Temperatur	9
Art des Alkalis	9
Art der Säure	9
Darstellung der freien Aminbase	10
Andere Senföle	11
Versuchsteil	15
Zusammenfassung	

Um Monoallylamin frei von sekundärem und tertiärem Amin und von der quartären Ammoniumbase darzustellen, benutzt man zweckmäßig das leicht zugängliche Allylsenföl als Zwischenprodukt. Allylsenföl geht beim Kochen mit wässeriger Säure unter Abspaltung von Kohlenoxysulfid in das Allylaminsalz über:

$CH_2=CH-CH_2-N=C=S+H_2O+HX \rightarrow CH_2=CH-CH_2-NH_2 \cdot HX+COS$

Das Allylaminsalz wird durch Erhitzen mit Alkalilauge auf freies Amin verarbeitet.

Allylsenföl wird gewonnen durch Umsetzung von Allylchlorid mit Ammoniumrhodanid, wobei das primär entstehende Allylrhodanid sich sofort in Allylsenföl umlagert (O.Z. 10 552). Ammoniumrhodanid wird seinerseits durch Erhitzen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff unter Druck erhalten, wobei das als Nebenprodukt entstehende Ammoniumsulfid durch Verkochen der wässerigen Lösung in Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Während das Ammoniak zur Herstellung von neuem Ammoniumrhodanid verwendet werden kann, fehlte bis jetzt ein für die Technik geeignetes Verfahren, um auch den Schwefelwasserstoff wieder zur Herstellung von Allylamin nutzbar zu machen.

Da auch das bei der Überführung des Senföls in Allylaminsalz entstehende Kohlenoxysulfid nicht weiter verwertet werden kann, so ging der gesamte, in dem Herstellungsverfahren für Allylamin eingesetzte Schwefel in Form von Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff verloren.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, nach einem Verfahren zu suchen, welches ermöglicht, diese Verluste zu vermeiden und den Schwefel in geeigneter Form wieder in das Verfahren zurückzuführen.

Es ist bekannt, daß man durch Anlagerung von Alkali- oder Erdalkalisulfid oder - hydrosulfid an ein Alkylsenföl das entsprechende N - alkyl - dithiocarbaminsaure Salz erhält[1], und daß dieses durch Spaltung mit Säuren, die stärker sind als Dithiocarbaminsäure, in Alkylaminsalz und Schwefelkohlenstoff zerlegt werden kann[2]:

1) Will A. 92, 60.
2) A.W.Hofmann, Ber. 1, 26.

I. $R - \underset{\text{Senföl}}{N = C = S} + Me\,SH \longrightarrow R - NH - \underset{SMe}{C} = S$

II. $R - NH - \underset{SMe}{C} = S + HX \longrightarrow \underset{\text{Dithiocarbaminsäure}}{R - NH - \underset{SH}{C} = S} + MeX$

$$R - NH - \underset{SH}{C} = S + HX \longrightarrow \underset{\text{Aminsalz}}{R - NH_2 \cdot HX} + CS_2$$

Falls es gelang, diese Reaktionsfolge zu einem technisch brauchbaren Verfahren zu entwickeln, so war damit die Möglichkeit gegeben, aus dem an Stelle des Kohlenoxysulfids abgespaltenen Schwefelkohlenstoff neues Ammoniumrhodanid herzustellen und den hierbei anfallenden Schwefelwasserstoff in Form von Sulfid oder Hydrosulfid zur Herstellung des Dithiocarbamates aus Senföl gemäß dem Reaktionsschema (I) zu verwenden. Auf diese Weise würde der gesamte Schwefel wieder in den Verfahrenskreislauf zurückgeführt.

Versuche, das Allylsenföl, unter Umgehung der Anwendung von Alkali, mit Schwefelwasserstoff in saurem Medium in einem Arbeitsgang über Dithiocarbaminsäure in Aminsalz und Schwefelkohlenstoff gemäß den untenstehenden Reaktionsgleichungen überzuführen, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

$$CH_2 = CH - CH_2 - N = C = S + H_2S \longrightarrow CH_2 = CH - CH_2 - NH - \underset{SH}{C} = S$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - NH - \underset{SH}{C} = S + HCl \longrightarrow CH_2 = CH - CH_2 - NH_2 \cdot HCl + CS_2$$

Deshalb wurde das alkalische Verfahren gewählt, und es wurden hierfür die günstigsten, eine vorteilhafte technische und wirtschaftliche Durchführbarkeit gewährleistenden Reaktionsbedingungen gesucht.

Reaktionsstufe I: Anlagerung von Alkali - oder Erdalkalisulfid oder - hydrosulfid an Allylsenföl zu N - allyldithiocarbaminsauren Salzen.

In dieser Reaktionsstufe wurden folgende Faktoren variiert: Menge und Art des Lösungsmittels für die Schwefelalkalien und der Lösungsvermittler für das Senföl; zusätzliche Anwendung von Schwefelwasserstoff; Menge und Art der Schwefelalkalien; Temperatur; Einwirkungsdauer; Reihenfolge des Zusammengebens der Reaktionsteilnehmer.

Menge und Art des Lösungsmittels für die Schwefelalkalien.

Zunächst wurden molekulare Mengen Natriumhydrosulfid und Allylsenföl miteinander umgesetzt durch Einlaufenlassen des Senföls in die wässerige Na-SH-Lösung bei Temperaturen von 50 - 60°. Das hiernach in der wässerigen Lösung enthaltene N - allyl - dithiocarbaminsaure Natrium wurde dann durch Zulaufenlassen von überschüssiger 20 %iger wässeriger Salzsäure bei Temperaturen zwischen 0° und + 10° in Allylaminhydrochlorid und Schwefelkohlenstoff zerlegt, der letztere abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, rektifiziert und gewogen. Die auf diese Weise erhaltenen CS_2-Ausbeuten betrugen etwa 50 % der Theorie (berechnet auf das eingesetzte Senföl), waren also noch unbefriedigend.

Die Abhängigkeit der Ausbeuten von den zum Lösen der Schwefelalkalien bzw. des Dithiocarbamates angewandten Wassermengen war nicht besonders groß (s.Diagramm I, Kurve 1). Nur sehr große und sehr geringe Wassermengen beeinträchtigen die CS_2-Ausbeuten merkbar. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit 20 - 40 %igen wässerigen NaSH-Lösungen erzielt.

Ersatz des Wassers durch Äthylalkohol bewirkte keine Erhöhung der Ausbeuten.

Einfluß von zusätzlich angewandtem Schwefelwasserstoff.

Der - an sich geringe - Einfluß der Wassermengen auf die CS_2-Ausbeuten dürfte darauf beruhen, daß bei Anwesenheit von zu wenig Wasser das NaSH teilweise ungelöst bleibt bezw. das entstandene Dithiocarbamat auskristallisiert und dadurch einen gleichmäßigen Reaktionsablauf stört, während zu reichliche Wasser-

mengen die hydrolytische Spaltung des NaSH und damit die Bildung von Monothiocarbamat, dessen Spaltprodukt Kohlenoxysulfid ist, begünstigen können.

In der Annahme, daß eine möglichst weitgehende Zurückdrängung der unter Entstehung von NaOH verlaufenden Hydrolyse des Natriumhydrosulfids die Bildung des Dithiocarbamates und damit die CS_2-Ausbeuten begünstigen müsse, wurde während des Senfölzusatzes in die NaSH-Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierdurch wurde eine Steigerung der CS_2-Ausbeute von 50 % auf 63 % erzielt. Die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen den als Lösungsmittel verwendeten Wassermengen und den CS_2-Ausbeuten veranschaulicht, verläuft jetzt wesentlich steiler als ohne Anwendung von H_2S (Diagramm I, Kurve 2).

Menge des Schwefelalkalis.

Eine weitere Ausbeutesteigerung wurde erzielt, wenn man neben dem Einleiten von Schwefelwasserstoff das NaSH im Überschuß gegenüber dem Senföl anwendete (71,5 % CS_2 bei Anwendung von 2 Mol NaSH auf 1 Mol Senföl. Diagramm I, Kurve 3).

Einfluß der Temperatur.

Die für die Bildung des Dithiocarbamates günstigsten Temperaturen wurden zwischen 30° und 40°C ermittelt. Während bei tieferen Temperaturen die Reaktion etwas träge verläuft, findet offenbar bei höheren Temperaturen eine fortschreitende Zersetzung des Dithiocarbamates statt, die zu anderen Produkten als CS_2 führt (Senföl, H_2S, S). So wurde z.B. bei 98 - 100° eine CS_2-Ausbeute von nur 33 % erhalten. Auch nachträgliches längeres Stehenlassen oder Erwärmen der Dithiocarbamatlösung beeinträchtigt die CS_2-Ausbeuten. Deshalb ist die Zerlegung des Dithiocarbamates in Aminsalz und CS_2 durch Säurezusatz unverzüglich nach Beendigung der Anlagerungsreaktion vorzunehmen.

Reihenfolge des Zusatzes der Reaktionsteilnehmer.

Wurden die Reaktionsteilnehmer in umgekehrter Reihenfolge zugesetzt als auf Seite 5 angegeben, d.h. ließ man die NaSH-Lösung zum Senföl laufen (unter Einleiten von H_2S), so sank die CS_2-Ausbeute auf 51 % gegenüber 63 % beim Zusatz des Senföls zur NaSH-Lösung. Bei einem anderen Versuch wurde das Senföl unter

Durchleiten von H_2S mit wässeriger Natronlauge versetzt. Die CS_2-Ausbeute fiel hierbei auf 20 %. Offenbar ist die Anlagerung des Natriumhydroxyds an das Senföl zum Monothiocarbamat rascher verlaufen als die Bildung von NaSH aus NaOH und H_2S. Das Ergebnis bestätigt die auf Seite 6 besprochene Bedeutung des Einleitens von H_2S für die CS_2-Ausbeuten.

Art des Alkalis.

Bei den bisherigen Versuchen gelangte das Schwefelalkali stets in Form von Sulfiden oder Hydrosulfiden des Natriums zur Anwendung. Bei Versuchen mit Sulfiden und Hydrosulfiden von anderen Metallen zeigte sich, daß durch Verwendung von Calciumhydrosulfid die CS_2-Ausbeuten eine Steigerung über 80 % hinaus erfahren. Die Calciumhydrosulfidlösung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch bereitet.

Die Abhängigkeit der CS_2-Ausbeuten von den im Vorhergehenden untersuchten Reaktionsbedingungen ist bei Anwendung von $Ca(SH)_2$ grundsätzlich die gleiche wie beim Arbeiten mit NaSH. Auch hier existiert für die zum Lösen des $Ca(SH)_2$ verwendete Wassermenge ein Optimum, und zwar bei etwa 20 %igen $Ca(SH)_2$-lösungen. Das früher zur Erhöhung der CS_2-Ausbeuten vorgenommene Einleiten von H_2S während des Eintragens des Senföls erwies sich beim Arbeiten mit $Ca(SH)_2$ als überflüssig, was natürlich einen beträchtlichen Vorteil bedeutet. Auch sind zur Erzielung guter CS_2-Ausbeuten keine großen $Ca(SH)_2$-überschüsse gegenüber dem Senföl erforderlich. Für die Reaktionstemperaturen und die Reihenfolge des Zusatzes der Komponenten gilt das gleiche wie für das Arbeiten mit NaSH.

Mit $Ba(SH)_2$ wurden nur 67,2 % CS_2, mit $Mg(SH)_2$ nur 52,4 % CS_2 erhalten.

Lösungsvermittler.

Um die Auflösung bzw. die feine Verteilung des Senföls in der wässerigen $Ca(SH)_2$-lösung zu fördern, wurden verschiedene Lösungsmittel für das Senföl als Lösungsvermittler erprobt, vorzugsweise Alkohole, Äther und Ketone. Hierdurch wurde eine weitere Steigerung der CS_2-Ausbeuten erreicht, so z.B. durch Zusatz von etwas Dioxan von 82,6 % auf 85,4 % CS_2. Für jedes der untersuchten Lösungsmittel wurde ein bestimmtes optimales Mengen-

verhältnis zum angewendeten Wasser gefunden, welchem eine Höchstausbeute an CS_2 entspricht. Diese optimalen Mischungsverhältnisse sind aus der untenstehenden Tabelle und dem Diagramm III ersichtlich.

	Mol Lösungsmittel auf 50 Mol H_2O	Gramm Lösgsm. auf 90 g H_2O (Gew.%)	ccm Lösgsm. auf 90 ccm H_2O (Vol%)
Methanol	4,0	12,8	16,2
Äthanol	5,0	23,0	29,2
n-Propanol	2,5	15,0	18,8
Methyläthyl-keton	0,7	5,0	6,3
Dioxan	1,5	13,2	13,2

Reaktionsstufe II: Spaltung des Dithiocarbamates in Aminsalz, Schwefelkohlenstoff und Alkali- bzw. Erdalkalisalz durch Ansäuern.

Durch Kombination der, wie vorstehend beschrieben, ermittelten optimalen Arbeitsbedingungen war eine Höchstausbeute an CS_2 von etwa 86 % erreicht worden. Es blieb nun die Frage offen, ob die an 100 % noch fehlenden 14 % dadurch verloren gehen, daß das Senföl nicht vollständig in Dithiocarbamat übergeführt wird, oder dadurch, daß bei der sauren Spaltung des Dithiocarbamates in Aminsalz und CS_2 Verluste entstehen. Um zwischen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, wurde Dithiocarbamat durch Anlagerung von Allylamin an CS_2 im alkalischem Medium gemäß untenstehender Reaktionsgleichung hergestellt und zugesehen, ob durch saure Spaltung des Reaktionsproduktes der eingesetzte CS_2 quantitativ wieder erhalten wird.

$$R \cdot NH_2 + CS_2 \longrightarrow R \cdot NH \cdot \underset{SH}{C} = S$$

Bei diesen Versuchen wurden im Mittel 85 % des eingesetzten CS_2 zurückgewonnen. Hieraus wäre also zu schließen, daß der Verlust von 15 % nicht durch unvollständige Bildung von Dithiocarbamat, sondern durch einen uneinheitlichen Ablauf der zur Abspaltung von CS_2 führenden Zersetzung des Dithiocarbamates oder aber durch

Verluste, die bei der Aufarbeitung entstehen, bedingt ist.

Verluste, die bei der Aufarbeitung entstehen, bedingt ist. Beim Auswaschen, Abtrennen, Trocknen und Destillieren des sehr flüchtigen Schwefelkohlenstoffs lassen sich gewisse Verluste kaum vermeiden, die an und für sich geringfügig sind, jedoch bei kleinen Ansätzen im Laboratoriumsmaßstab verhältnismäßig stark in Erscheinung treten. Bei einigen, in etwas größerem Maßstab ausgeführten Versuchen waren die CS_2-Ausbeuten besonders hoch und gut reproduzierbar.

Einflus der Temperatur.

Wie das Diagramm IV zeigt, sind für die saure Zersetzung Temperaturen zwischen + 10° und + 20° die günstigsten. Abkühlen unter + 10° verbessert die Ausbeuten nicht, und Temperaturen über 20° führen, wohl auch infolge erhöhter Verdunstung des CS_2, leicht zu Ausbeuteverlusten.

Art des Alkalis.

Diagramm IV zeigt auch, daß die saure Spaltung des dithiocarbaminsauren Calciums vollständiger im Sinne einer Entstehung von CS_2 verläuft als die Spaltung des dithiocarbaminsauren Natriums. Es bestätigt sich die bereits bei den von Senföl und Schwefelalkalien ausgehenden Versuchen gemachte Beobachtung, daß Calciumverbindungen zu höheren CS_2-Ausbeuten führen als Natriumverbindungen.

Art der Säure.

Bei der sauren Spaltung des Dithiocarbamates haben sich Mineralsäuren mittlerer Konzentration, z.B. 20 %ige Salzsäure, am besten bewährt. Beim Ansäuern mit Essigsäure wurden nur 70 % CS_2 erhalten gegenüber 85 % CS_2 mit Salzsäure.

Darstellung der freien Aminbase.

Zur Darstellung des freien Allylamins wurde nach Abtrennung des Schwefelkohlenstoffs die das Aminsalz enthaltende, saure wässerige Lösung eingeengt und dann mit konz. Natronlauge erhitzt. Das in Freiheit gesetzte Allylamin wurde abdestilliert und dabei mittels festem Ätznatron getrocknet. Bei dieser Arbeitsweise

betrugen die Ausbeuten an Allylamin etwa 85 %, berechnet auf Senf-

betrugen die Ausbeuten an Allylamin etwa 85 %, berechnet auf Senföl. Wurde ohne Trockenmittel destilliert, so ging eine wässerige Allylaminlösung über, welche 90 - 91 % der theoretischen Allylaminmenge enthielt.

Andere Senföle.

Bei den vorstehenden Untersuchungen stand die Darstellung von Allylamin aus Allylsenföl deshalb im Vordergrund, weil letzteres aus Allylchlorid erhältlich und dieses durch die Propylenchlorierung leicht zugänglich geworden ist. Die Versuche über die Abspaltung von CS_2 aus Dithiocarbamat wurden nun noch auf einige andere Senföle ausgedehnt, nämlich auf n - Butyl-, Cyclohexyl- und Benzylsenföl. Diese Senföle wurden über die durch Anlagerung der entsprechenden Amine an Schwefelkohlenstoff in alkalischem Medium erhaltenen Dithiocarbamate, durch Spaltung der Quecksilberchloriddoppelsalze dargestellt.[3] An die Senföle wurde, wie für Allylsenföl beschrieben, NaSH angelagert und das entstandene Dithiocarbamat mit Salzsäure zersetzt. Die aus den Dithiocarbamaten der drei verschiedenen Senföle erhaltenen CS_2-Ausbeuten wiesen untereinander beträchtliche Unterschiede auf:

N-n-butyldithiocarbaminsaures Na:	84,5 % CS_2
N-cyclohexyldithiocarbaminsaures Na:	54,5 % CS_2
N-benzyldithiocarbaminsaures Na:	27,2 % CS_2

Während Alkyldithiocarbamate relativ beständig sind und mit stärkeren Säuren zu Alkylaminsalz und CS_2 umgesetzt werden, neigen bekanntlich Aryldithiocarbamate zum Zerfall in Senföl und H_2S:

a) $Alk.NH.\underset{\underset{SH}{|}}{C}=S \longrightarrow Ar.NH_2 + CS_2$

b) $Ar.NH.\underset{\underset{SH}{|}}{C}=S \longrightarrow Ar.N=C=S + H_2S$

3) Anschütz, A. 371, 203, 219. - Die Senföle wurden nicht, wie das Allylsenföl, über die Alkylhalogenide und - rhodanide dargestellt, weil die Umlagerungsgeschwindigkeit der letzteren z.T. noch nicht bekannt war und vorläufig nur die Anlagerung von Schwefelalkali an die Senföle zu Dithiocarbamaten und die Abspaltung von CS_2 aus diesen interessierte.

In der Reihenfolge n - Butyl-, Cyclohexyl-, Benzylsenföl, welche

In der Reihenfolge n - Butyl-, Cyclohexyl-, Benzylsenföl, welche eine fortschreitende Annäherung an den aromatischen Charakter darstellt, scheint dementsprechend die Zerfalltendenz der Dithiocarbamate im Sinne des Reaktionsschemas (b) zuzunehmen bezw. die Bildungstendenz von Dithiocarbamat abzunehmen.

Versuchsteil.

Versuche zur direkten Umsetzung von Allylsenföl mit H_2S zu Allylaminsalz und CS_2 in saurem Medium.

I.) In einem Kochkolben, der mit einem auf 39° geheizten Rückflußkühler und einen daran anschließenden, mit Wasser gekühlten absteigenden Kühler versehen war, wurden 75 g Allylsenföl mit 300 ccm 20 %iger wässeriger Salzsäure unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden erhitzt. Nach etwa 2 Stunden war das Allylsenföl mit etwas Wasser überdestilliert. Schwefelkohlenstoff ließ sich im Destillat nicht nachweisen.

II.) In der gleichen Apparatur wurden durch eine Lösung von 75 g Allylsenföl in 300 ccm Toluol bei 110 - 115° gleichzeitig Chlorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoff geleitet. Auch diesmal war kein Schwefelkohlenstoff nachzuweisen.

Anlagerung von Natriumhydrosulfid an Allylsenföl.

Eine Lösung von 56 g (1 Mol) NaSH in 250 ccm Wasser wurde bei einer Temperatur von 50 - 55° unter Rühren tropfenweise mit 99 g (1 Mol) Allylsenföl versetzt. Das Senföl ging bis auf einen Rest von 1,5 ccm in Lösung. Hiernach wurden bei etwa + 5°C unter weiterem Rühren 400 ccm einer 20 %igen wässerigen Salzsäure allmählich hinzugefügt. Der hierbei abgeschiedene Schwefelkohlenstoff wurde abgetrennt und destilliert. Die Ausbeute an CS_2 betrug 37,8 g = 50 %, bezogen auf das Senföl.

Wurde während des Senfölzusatzes Schwefelwasserstoff eingeleitet, so stieg die CS_2-Ausbeute auf 63 %.

Wurden außerdem auf 1 Mol Senföl 2 Mol (112 g) NaSH und 336 g Wasser angewandt, so erhöhte sich die CS_2-Ausbeute auf 71,5 %.

Anlagerung von Calciumhydrosulfid an Allylsenföl.

Anlagerung von Calciumhydrosulfid an Allylsenföl.

In eine aus 256 g (3,45 Mol) Calciumhydroxyd und 2700 ccm Wasser hergestellte Kalkmilch wurde Schwefelwasserstoff unter Rühren so lange eingeleitet, bis die Kalkmilch in eine Lösung von $Ca(SH)_2$ übergegangen war. Nach Zusatz von 316 g Dioxan wurde unter Rühren bei 35° eine Mischung aus 594 g (6 Mol) Allylsenföl und 80 g Dioxan eingetragen und danach bis zum Verschwinden des gesamten Senföls weitergerührt. Dann wurde bei + 10° unter weiterem Rühren mit 3300 g einer vorgekühlten 20 %igen wässerigen Salzsäure versetzt. Hiernach wurde der ausgeschiedene Schwefelkohlenstoff abgetrennt, mit etwas Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und rektifiziert. Ausbeute an CS_2: 389,9 g = 85,4 % d.Th., berechnet auf das eingesetzte Senföl.

Darstellung der freien Aminbase: Die das Allylaminchlorhydrat und Dioxan enthaltende salzsaure wäßrige Lösung wurde eingeengt und in einen Rundkolben gebracht, der mit einem Tropftrichter und einem mit festen NaOH-Stücken gefüllten, auf 59° geheizten Rückflußkühler versehen war. An den Rückflußkühler schloß sich ein gleichfalls mit festem Ätznatron gefüllter, mit Wasser gekühlter absteigender Kühler. Die im Kolben befindliche Lösung wurde nun zum Sieden erhitzt und durch den Tropftrichter allmählich mit konz. wässeriger Natronlauge versetzt, wobei reines, wasserfreies Allylamin in einer Ausbeute von 298,1 g = 87,3 % d.Th. überdestillierte. Wurden die Allylamindämpfe nicht mit Ätznatron getrocknet, so erhielt man ein wasserhaltiges Destillat, welches, wie titrimetrisch ermittelt wurde, 90,6 % des aus dem eingesetzten Senföl berechneten Allylamins enthielt.

Anlagerung von Allylamin an CS_2 und Spaltung des Dithiocarbamates.

Eine Lösung von 40 g (0,54 Mol) $Ca(OH)_2$ in 500 ccm Wasser wurde mit 76 g (1 Mol) Schwefelkohlenstoff und danach unter kräftigem Rühren zwischen 0° und + 5° mit 70 g (1,23 Mol) Allylamin allmählich versetzt. Nach beendetem Eintragen wurde das Kühlbad zwecks vollständiger Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs entfernt, wobei der restliche CS_2 unter Temperatursteigerung bis 30° in Lösung ging. Die Lösung wurde nun unter weiteren Rühren und Kühlen auf etwa + 5° mit 300 ccm einer 20 %igen wässerigen Salzsäure versetzt, wobei das Dithiocarbamat unter Entstehung

von CS_2 gespalten wurde. Ausbeute an CS_2: 67,65 g = 89,0 %.

Bei Verwendung von 450 ccm 33 %iger Essigsäure an Stelle der Salzsäure wurden nur 48,5 g = 63,75 % CS_2 erhalten.

n - Butylsenföl und N - n - butyldithiocarbamat.

Eine Lösung von 80 g (2 Mol) NaOH in 1 Ltr. Wasser wurde mit 170 g (2,2 Mol) CS_2 durch kräftiges Rühren vermischt und bei - 5° bis - 10°C mit 146 g (2 Mol) n - Butylamin tropfenweise versetzt. Die so erhaltene Lösung von N - n - Butyldithiocarbaminsaurem Calcium wurde in eine durch Eis-Kochsalz gekühlte Lösung von 550 g (2,02 Mol) Quecksilberchlorid in 1000 ccm Aceton langsam eingerührt. Der aus dem Quecksilberchloriddoppelsalz bestehende gelbe Niederschlag wurde in einem 8 Ltr.-Rundkolben mit 2 Ltr. kochendem Wasser versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei zur vollständigen Gewinnung des Senföls hinter die leeren Vorlagen noch eine mit Äthyläther gefüllte, tiefgekühlte Vorlage geschaltet wurde. Das mit dem Wasser übergegangene Senföl wurde abgetrennt, das Destillatwasser ausgeäthert, der in der Vorlage befindliche Äther mit den Ätheroxtrakten vereinigt, das hieraus durch Eindampfen erhaltene Senföl zusammen mit dem vom Wasser abgetrennten über $CaCl_2$ getrocknet und rektifiziert. Ausbeute an n - Butylsenföl: 193,2 g = 83,9 % d.Th.
$Kp_{11} = 43 - 45°$. $d_{20} = 0,96$.

172,5 g (1,5 Mol) n - Butylsenföl wurden in eine Lösung von 110 g (1,93 Mol) NaSH in 150 ccm Wasser bei 35 - 40° unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eingerührt. Zur vollständigen Umsetzung des Senföls wurde nach beendetem Eintragen noch 10 Minuten lang auf 50° erwärmt. Das in der Lösung enthaltene N - n-butyldithiocarbaminsaure Natrium wurde durch Zusatz von 800 ccm einer 20 %igen wässrigen Salzsäure bei + 10° zersetzt und lieferte 96,3 g = 84,5 % CS_2.

Cyclohexylsenföl und N - cyclohexyl - dithiocarbamat

CS_2	170 g (2,2 Mol)
Cyclohexylamin	198 g (2,0 ")
NaOH	80 g (2,0 ")
H_2O	1000 ccm

Die Arbeitsweise war die gleiche wie beim n - Butylsenföl. Bei der Wasserdampfdestillation verlief die Abspaltung des Cyclohexyl-Senföls aus dem Quecksilberchloriddoppelsalz langsamer als beim n - Butylsenföl. Ausbeute an Cyclohexylsenföl: 205,1 g = 73 % d.Th. Kp_1 = 62 - 63°. d_{20} = 1,163.

188,7 g (1,3 Mol) Cyclohexylsenföl wurden in eine Lösung von 95 g (1,7 Mol) NaSH in 305 ccm Wasser unter Einleiten von H_2S eingerührt. Die Anlagerungsreaktion kam erst beim Erwärmen auf 75° in Gang und führte zu einer Temperatursteigerung auf 88°. Das Reaktionsprodukt erstarrte zu einem Kristallbrei, der durch Zusatz von 700 ccm Wasser wieder verflüssigt wurde. Beim Ansäuern mit 800 ccm einer 30 %igen Salzsäure schied sich der Schwefelkohlenstoff zusammen mit etwas Senföl aus. Ausbeute an CS_2: 53,8 g = 54,5 % d.Th.

Benzyl-senföl und N - benzyl - dithiocarbamat.

CS_2	170 g (2,2 Mol)
Benzylamin	214 g (2,0 ")
NaOH	80 g (2,0 ")
H_2O	1000 ccm

Es wurde verfahren wie bei n - Butylsenföl beschrieben. Ausbeute an Benzylsenföl: 194 g = 65 %. Kp_1 = 92 - 103°. d_{20} = 1,123.

179 g (1,2 Mol) Benzylsenföl wurden in eine Lösung von 88 g (1,57 Mol) NaSH in 280 ccm Wasser bei 45 - 50° eingetragen. Angesäuert wurde mit 800 ccm einer 20 %igen Salzsäure bei + 10°. Ausbeute an CS_2: 24,7 g = 27,2 %.

Zusammenfassung

I) Es wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen die Anlagerung von Schwefelalkalien an Allylsenföl und die darauf folgende saure Spaltung des entstandenen Dithiocarbamates zu einer Höchstausbeute an Schwefelkohlenstoff führt. Hierzu wurden folgende Umsetzungsbedingungen systematisch variiert: Art und Menge der angewandten Lösungsmittel, der Schwefelalkalien und der zur Spaltung des Dithiocarbamates verwendeten Säure, Menge des Schwefelwasserstoffs, Temperaturen, Reihenfolge des Zusatzes der Reaktionsteilnehmer. Es ergab sich, daß die Kombination der folgenden Reaktionsbedingungen zu Höchstausbeuten an Schwefelkohlenstoff führt:

1) Verwendung von Calciumhydrosulfid in Form von etwa 12 - 20 %igen wäßrigen Lösungen in einem Überschuß von etwa 10 % gegenüber dem Senföl.
2) Anwendung von Lösungsvermittlern (bestimmte Alkohole oder Äther) in Mengen von etwa 10 - 20 % des verwendeten Wassers.
3) Allmähliches Zulaufenlassen des Senföls zur $Ca(SH)_2$-lösung (nicht umgekehrt).
4) Die Anlagerungsreaktion ist bei Temperaturen von 30 - 40°C, die Spaltungsreaktion bei 10 - 20° mit verd. Mineralsäuren durchzuführen.

II) Versuche mit n - Butyl-, Cyclohexyl- und Benzylsenföl erwecken den Eindruck, daß die Abspaltung von Schwefelkohlenstoff in demselben Maße abnimmt, wie die Kohlenwasserstoffradikale sich dem aromatischen Charakter nähern.

Die Arbeit wurde von März bis September 1940 in der Gruppe Dr. Flemming ausgeführt.

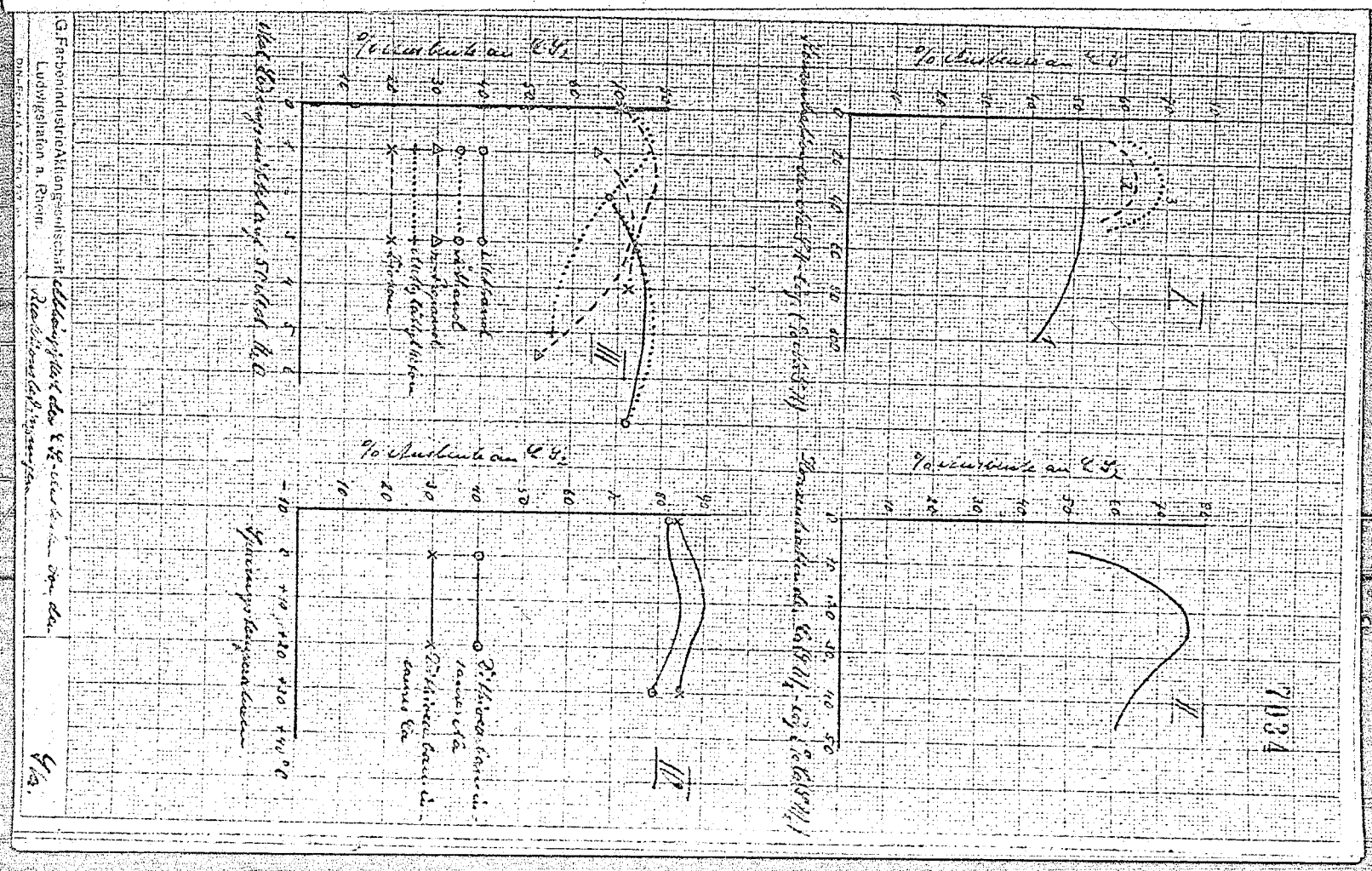
Schade

gez. Fl

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor.-Bericht Nr. 1934

28. 5. 1941.



EASTMAN

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
Abdruck oder Abschrift des E.G.-Berichts von der Reaktionsabteilungen
4/a.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor.-Bericht Nr. 1656

28. 5. 1941.

Dr. H u m m e l :

Versuche zur Herstellung aliphatischer

Bisdiazoparaffine.

Zurück an
Metallabteilung

5'40
IIA-13 12 Stolte 07/1312

T-11 NAM

gez. G. Wietzel

Übersicht.

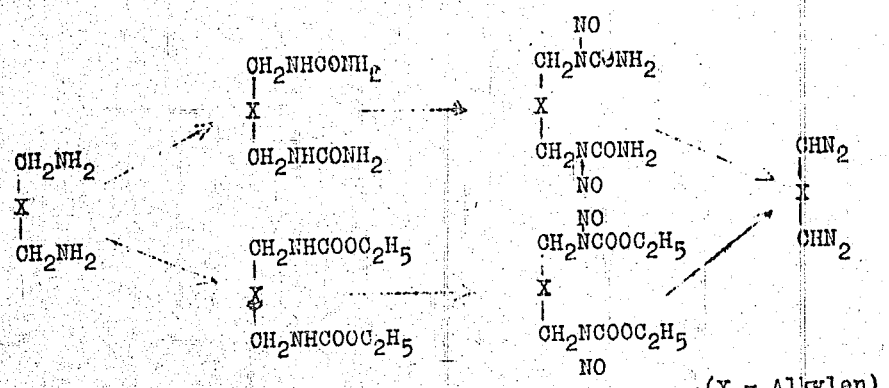
Die bisher unbekannten Bisdiazoparaffine sollten sich analog den bekannten Verfahren der Herstellung der Monoazoparaffine über die nitrosierten Alkylendiharnstoffe, bezw. -urethane herstellen lassen. Während es bei den Äthylenderivaten nicht gelang, das Bisdiazoäthan zu erhalten, konnte vom Hexamethylendiamin ausgehend, das Bisdiazohexan-1,6 wenigstens in ätherischer Lösung erhalten werden und durch Überführung in den Diphenyläther und Dibenzoesäureester nachgewiesen werden.

Versuche zur Herstellung von Bisdiazoparaffinen.

Während die aliphatischen Diazoparaffine ($R \cdot CHN_2$)[1] sehr eingehend untersucht sind und vor allem als elegante Alkylierungsmittel sich weitgehender Verwendung in der organisch-chemischen Methodik erfreuen, fehlen bisher in der Literatur irgendwelche Angaben über die als bifunktionelle Verbindungen interessanten Bisdiazoparaffine ($N_2CH \cdot X \cdot CHN_2$).

Im nachfolgenden Bericht soll über Versuche zur Darstellung solcher Verbindungen gesprochen werden, ohne daß die Arbeiten bis zu einem definitiven Abschluß gediehen sind, da eine Weiterverfolgung dieses Gebietes wegen inzwischen erschienenen Untersuchungen aus dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium Leverkusen[2], die dasselbe Thema betreffen, nicht beabsichtigt ist.

Zur Synthese der Bisdiazoparaffine wurden grundsätzlich dieselben Wege eingeschlagen, die für die Herstellung der Monodiazoparaffine bekannt sind. Anstelle aliphatischer Monoamine werden hierbei aliphatische Diamine (Äthylen- und Hexamethylendiamin) verwendet:



(X = Alkylen)

1) s.B.Eistert, Angew.Chem.54,99,124(1941)
2) Petersen, Ref.Le 9 (21.4.41) der wiss.Zetko v.2.5.41.

Zunächst sollen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die am

Zunächst sollen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die am N-Nitrosomethylharnstoff ($C_2H_5O_2N_3$) gemacht wurden. Das auf dem bekannten Wege[1] hergestellte Rohprodukt hat einen Zersetzungspunkt von ca 90°, die Analysenwerte stimmen nicht auf den gewünschten Körper, wohl aber diejenigen des aus Methanol umkristallisierten Rohproduktes (FP.123°), das den reinen Nitrosomethylharnstoff darstellt:

Prod.Nr.	Rohprodukt	aus Methanol umkristallis.	$C_2H_5O_2N_3$
11	gefunden	gefunden	berechnet
C	35,37 %	23,66 %	23,30 %
H	5,78	5,17	4,89
N	37,89	40,77	40,81
Mol.Gew.		105	104

Erhitzt man diese Substanzen im luftfreien Kohlendioxydstrom, entweder trocken im Gemisch mit reinem Seesand oder gelöst in Wasser oder Alkohol (am Rückflußkühler), so werden beträchtliche Mengen Stickstoff im Azotometer aufgefangen, der bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel Stickoxyd enthält (durch Absorption des im Azotometer über Kalilauge aufgefangenen Gases mit alkalischer Natriumsulfitlösung festgestellt):

Prod.Nr.	Gesamt-N (Dumas)	erhitzt mit	Abgespalt.N_2 als N_2	% Ges.N_2	als NO	% Ges.N_2
11 Rohprodukt	37,89	Seesand	19,8	54	-	-
		Wasser	19,3	51	-	-
			19,7	52	-	-
		Alkohol	22,3	59	6,74	16,9
11 Rohprodukt aus Methanol umkristallis.	40,77	Seesand	26,7	65	-	-
			27,4	67	-	-
		Wasser	27,8	68	-	-
			28,2	69	-	-
		Alkohol	30,74	75	8,15	20
			28,3	69	9,1	22

---

1) Org.Synth.XV,48

1) Org.Synth.XV,48

Die aus dem aus Methanol umkristallisierten Nitrosomethylharnstoff beim Erhitzen in trockenem Zustand oder in Lösung in Wasser abgespaltene Stickstoffmenge beträgt demnach etwa 2/3 des gesamten, nach Dumas bestimmten Stickstoffs und läßt sich durch folgende Gleichung erklären[1]:

$$CH_3-N(NO)(CONH_2) \rightarrow CH_3OH + N_2 + HNCO$$

Versuche zur Darstellung von Bisdiazoäthan.

Es wurde zunächst versucht, vom Äthylendiharnstoff ausgehend, über die Bisnitrosoverbindung zu dem gewünschten Bisdiazoäthan ($C_2H_2N_4$) zu gelangen. Die Nitrosierung des aus Äthylendiamin mittels Alkalicyanat hergestellten Äthylendiharnstoffs (FP.211°) wurde bei guter Kühlung mit Natriumnitrit-Schwefelsäure vorgenommen[2]. Allerdings bereitet die geringe Löslichkeit des Äthylendiharnstoffs in der kalten wässrigen Lösung große Schwierigkeiten. Nicht bewährt hat sich zur Darstellung der Bisnitrosoverbindung die von F. Arndt und Mitarbeitern[3] vorgeschlagene Arbeitsweise, bei der das Alkalicyanat durch den billigeren Harnstoff ersetzt ist. Während bei den üblichen Verfahren die Ausbeuten an nitrosiertem Diharnstoff bis zu 40 % der Theorie betragen, lagen sie bei der Arbeitsweise von F. Arndt bei ca 12 %.

1) s. B. Eistert, Angew.Chem. 54, 100 (1941); s.a. E.A.Werner, Journ.Chem. Soc.London 115, 1097 (1919).
2) Org.Synth.XV,48
3) B.73, 606 (1940)

Das sich bei der Nitrosierung bildende Produkt ("Rohprodukt") ist eine schwach gelb gefärbte Substanz, die sich sehr unscharf bei 130 bis 140° zersetzt und Analysenwerte liefert, die nicht mit dem erwarteten Bisnitrosoäthylendiharnstoff ($C_4H_8O_4N_6$) übereinstimmen.

Rohprodukt	7	8	9	10	10C	$C_4H_8O_4N_6$
	gefunden					berechnet
C	28,28%	28,41%	28,93%	28,23%	28,15%	23,53%
H	3,90	3,86	3,96	4,06	4,26	3,95
N	37,51	37,38	37,51	37,39	36,97	41,17

Wird das Rohprodukt im luftfreien Kohlendioxydstrom erhitzt, so spaltet sich Stickstoff ab, der bei Verwendung von Alkoholen als Lösungsmittel Stickoxyd enthält. Daneben findet auch noch eine Abspaltung von Kohlendioxyd statt.

Prod.Nr.	Gesamt-N (Dumas)	erhitzt mit	Abgespalt. N_2 als N_2	% Ges.N_2	Abgespalt. N_2 als NO	% Ges.N_2
8 Rohprod.	37,38%	Seesand	19,63	52%	-	-
			19,1	51	-	-
		Wasser	19,1	51	-	-
			19,1	51	-	-
			19,2	51	-	-
			19,3	52	-	-
			19,4	52	-	-
		Lauge	20,6	55	-	-
			20,7	55	-	-
		Schwefels.	17,4	47	-	-
			17,5	47	-	-
			19,0	51	-	-
		Alkohol	5,8	15	6,4	17%
			6,0	16	6,7	18
		n-Butanol	9,4	25	2,9	8
			8,7	23	2,6	7
10 C Rohprod.	36,97	Lauge	20,0	54	-	-
			20,2	55	-	-

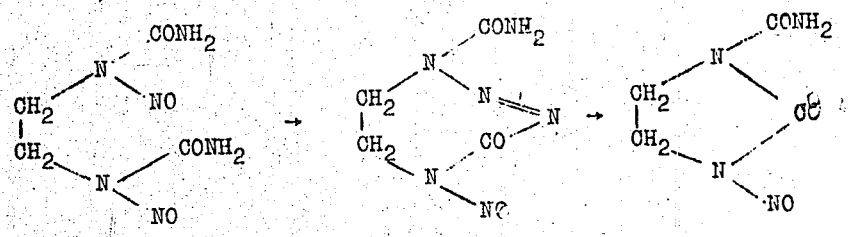
Es wird also wie beim Rohprodukt des Nitrosomethylharnstoffs (s. S. 2)

Es wird also wie beim Rohprodukt des Nitrosomethylharnstoffs (s.o.) etwa die Hälfte des nach Dumas bestimmten Gesamtstickstoffs in elementarer Form abgespalten; auch hier tritt bei Verwendung von Alkoholen Stickoxyd auf.

Wird das Rohprodukt mit einem geeigneten Lösungsmittel (Wasser, Alkohole, Dioxan) am Rückfluß erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Stickstoff in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein in schönen gelben Blättchen kristallisierender Körper ab, der bei 175 - 177° unter Zersetzung schmilzt. Die Analysenergebnisse weisen auf die Bruttoformel $C_4H_6O_3N_4$ hin:

aus Rohprodukt umkrist. aus	1 Alkohol	4 Dioxan-äther	100 Alkohol	$C_4H_6O_3N_4$
	gefunden			berechnet
C	30,31%	30,36%	30,21%	30,37%
H	3,98	3,92	3,90	3,83
N	35,70	35,75	35,46	35,45

Unter Zugrundelegung der Bruttoformel $C_4H_6O_3N_4$ erscheint für den bei 175 - 177 ° schmelzenden Körper die Struktur des N-Nitroso-äthylen-harnstoff-N'-carbonsäureamids möglich:



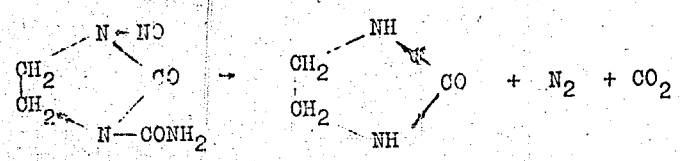
Die an dem Aminstickstoffatomen sitzenden NO- und $CONH_2$-Gruppen treten so in räumliche Beziehung, daß sich aus einer NO- und einer $CONH_2$-Gruppe, die an verschiedenen Stickstoffatomen sitzen, ein Molekül Wasser abspaltet. Der sich bildende labile Siebenring geht dann

unter Abspaltung von N_2 in die Verbindung $C_4N_6O_3N_4$ über. Bei dieser Reaktion würden demnach 33 % des Gesamtstickstoffs des Bisnitroso-Äthylendiharnstoffs abgespalten, während tatsächlich aus dem Rohprodukt ca 50 % entfernt werden. Es liegt eben im Rohprodukt, wie auch die Analyse zeigt, nicht die reine Bisnitrosoverbindung vor, sondern wahrscheinlich ein Gemisch derselben mit anderen unbekannten Stoffen.

Der bei 175 - 177° unter Zersetzung schmelzende Körper spaltet beim weiteren Erhitzen im luftfreien Kohlendioxydstrom Stickstoff ab:

Prod.Nr. umkrist.aus	Gesamt-N (Dumas)	erhitzt mit	Abgespaltener N_2 als N_2	%Ges.N_2	N_2 als NO	%Ges.N_2
8 Alkohol	36,21%	Seesand	18,1 18,3	50% 51	-	-
		Lauge(kalt)	18,0 17,9	50 50	-	-
5 n-Butanol	35,72	Seesand	17,7 18,3	50 51	-	-
10 C	35,46	Lauge(kalt)	18,0 17,8	50 50	-	-
		Schwefels.	14,1 15,3	40 43	0,2 0,1	0,5% 0,3
		Alkohol	1,3 0,4	3,6 1,1	4,9 5,6	14 16

Die Werte für den abgespaltenen elementaren Stickstoff entsprechen etwa der Hälfte des Dumas-Stickstoffs. Dies spricht für eine ähnliche Reaktion wie sie beim umkristallisierten Nitrosomethylharnstoff beobachtet wurde, der in der NO- und der $CONH_2$-Gruppe vorhandene Stickstoff wird als elementarer Stickstoff herausgespalten. Der verbleibende Molekülteil könnte eventuell als cyclischer Äthylenharnstoff vorliegen, der unter Umständen selbst wieder weiter verändert werden könnte:



Wenn auch die nitrosierten Rohprodukte sehr heftig mit Lauge unter Gelbfärbung des überschichteten Äthers reagieren, so gelang es doch nicht, durch Versetzen der Ätherlösung mit Benzoesäure bis zur Entfärbung den zu erwartenden Benzoesäureester des Äthylenglykols zu erhalten. Ebenso negativ verliefen die entsprechenden im Leverkusener Bericht (s.S.1) beschriebenen Versuche.

Auch der aus Alkohol umkristallisierte Körper vom Schmelzpunkt 175 - 177° reagiert sehr heftig mit Lauge, aber auch hier war es nicht möglich, den Benzoesäureester des Äthylenglykols zu isolieren.

Die Zersetzung der Nitrosierungsprodukte des Äthylendiharnstoffs führte also nicht zu dem erwarteten Bisdiazoäthan.

Es wurde nun versucht, anstelle des Äthylendiharnstoffs das aus Äthylendiamin mit Hilfe von Chlorkohlensäureäthylester leicht zugänglichen Äthylenbisurethan (FP.111°)[1] zu nitrosieren. Leitet man in die ätherische Suspension des Äthylenbisurethans aus Arsenik und rauchender Salpetersäure entwickelte nitrose Gase ein, so geht das Urethan in Lösung und nach dem Waschen der ätherischen LOsung mit Bikarbonat und Wasser verbleibt nach dem Verdunsten des LOsungsmittels ein gelbrotes Öl, das sich nicht im Vakuum destillieren läßt, sondern, wie auch in Leverkusen beobachtet wurde, schon bei 130° explodiert. Mit Lauge wird dieses Öl sehr heftig zersetzt, aber auch hier gelang es nicht, Bisdiazoäthan mittels ätherischer Benzoesäurelösung als Äthylendibenzoat nachzuweisen.

---

1) F.P.843 925/50 489(1938)(Du Pont)

Versuche zum Darstellung von Bisdiazohexan-1,6.

7044

Versuche zur Darstellung von Bisdiazohexan-1,6.

Nachdem es bei den Äthylenverbindungen, zweifelsohne infolge der benachbarten Stellung der stickstoffhaltigen Reste nicht möglich war, zum gewünschten Ziele zu gelangen, wurden die Versuche auf das Hexamethylendiamin-1,6 als Ausgangsmaterial ausgedehnt.

Die Darstellung des Hexamethylendiharnstoffes mittels Alkalicyanaten geht sehr leicht mit Ausbeuten bis zu 90 % an reinem Hexamethylendiharnstoff. Diesen Körper kann man auch durch Erhitzen von Hexamethylendiamin mit Harnstoff herstellen[1].

Aber auch hier machte die Schwerlöslichkeit des Hexamethylendiharnstoffs in Wasser bei der Nitrosierung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure Schwierigkeiten. Ein großer Teil des Diharnstoffs bleibt unverändert (ca 50%). Dafür sprechen auch die Analysenergebnisse des Rohproduktes:

Rohprodukt Nr.35	gefunden	Hexamethylendiharnstoff berechnet	Bisnitrosodiharnstoff berechnet	Mittel
C	42,06%	47,5%	36,9%	42,2%
H	7,57	8,9	6,2	7,5
N	30,28	27,3	32,3	30,0

Durch Extraktion des sich unscharf zwischen 120 und 130° zersetzenden Rohproduktes mit Methanol erhält man beim Stehen über Nacht aus der Lösung schwach gelb gefärbte Kristalle (FP. u.Zers.ca 128°):

Prod.Nr.33 aus Methanol	gefunden	$C_8H_{16}O_4N_6$ (Bisnitrosohexamethylendiharnstoff) berechnet
C	36,73%	36,91%
H	6,20	6,20
N	32,29	32,30

Die Zersetzung dieses Körpers mit Lauge unter Kühlung führt zu einer tiefgelben Färbung des überschichteten Äthers. Trägt man in diese

---

1)F.P. 843 925(1938)(Du Pont)

7045

ätherische Lösung solange Phenol ein, bis die Gelbfärbung unter Stickstoffentwicklung verschwunden ist, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbes Öl. Die Destillation dieses Öles ergibt neben unverändertem Phenol eine über 300° siedende Fraktion, die beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 82,5°. Die Analyse stimmt auf den Diphenyläther des Hexamethylenglykols-1,6 (FP.83°):

	gefunden	$C_{18}H_{22}O_2$ berechnet
C	79,83%	79,96%
H	8,15	8,20

Verwendet man anstelle von Phenol Benzoesäure, so erhält man das Hexamethylenglykol-1,6-dibenzoat vom FP.55° (Lit.56°):

	gefunden	$C_{20}H_{22}O_4$ berechnet
C	73,10%	73,60%
H	6,75	6,80

Es wurde vergeblich versucht, die durch Zersetzung des Bisnitrosohexamethylendiharnstoffs mit Lauge erhaltene gelbe ätherische Lösung auf freies Bisdiazohexan-1,6 zu verarbeiten. Schon der bei gewöhnlicher Temperatur vom Äther völlig befreite ölige Rückstand hat viel zu wenig Stickstoff:

	gefunden	$C_6H_{10}N_4$ (Bisdiazohexan) berechnet
C	65,3%	51,6%
H	10,08	7,2
N	9,09	41

Das Hexamethylendiurethan vom Schmelzpunkt 65° läßt sich in praktisch quantitativer Ausbeute durch Kondensation des freien Hexamethylendiamins mit Chlorkohlensäureäthylester[1] in Gegenwart der zur Bindung

---

1) F.P.843 925/50 489(1938)(Du Pont)

entstehenden freien Salzsäure notwendigen Lauge darstellen.

der entstehenden freien Salzsäure notwendigen Lauge darstellen. Die Nitrosierung wurde in ätherischer Suspension mit nitrosen Gasen aus Arsenik und rauchender Salpetersäure vorgenommen. Das nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende, beim Erhitzen verpuffende gelbrote Öl gibt in der bereits beschriebenen Weise beim Zersetzen mit Lauge eine gelbe Ätherlösung, die unter Gasentwicklung und Entfärbung beim Zusatz von Benzoesäure das Hexamethylendibenzoat liefert.