

Tabelle 1. Diels-Alder-Additionen [5] mit mehrfach überbrückten Cyclophanen in Benzol, k. R.: keine Reaktion.

Dien	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Dienophil					
4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (6)	20°C, 138 h, 99% (1:2-Addukt)	20°C, 3 h, 79% (1:1-Addukt); 20°C, 24 h, 65% (1:2-Addukt)	20°C, 3 min, 100%	20°C, 24 h, k. R.	20°C, 24 h, k. R.
Tetracyanethylen (7)	100°C, 15 h, π -Komplex; 165°C (in Toluol), 13 h, k. R.	20°C, 20 h, 59% (1:1-Addukt) + 26% π -Komplex		20°C, 20 h, π -Komplex	100°C, 15 h, π -Komplex
Maleinsäure-anhydrid (8)	180°C (in Toluol), 37 h, k. R.	100°C, 10 h, 53% (1:1-Addukt)		100°C, 16 h, k. R.	100°C, 17 h, k. R.
Dicyanacetylen (9)	120°C, 32% (1:1-) + 39% (1:2-Addukt); 170°C, 72% (1:2-Addukt) [6]	20°C, 14 d, 78% (1:1-Addukt); 81°C, 24 h, 30% (1:2-Addukt)			
Acetylendicarbon-säuredimethylester (10)	k. R. bei erhöhter Temp. [7]	170°C, 1 h, 61% (1:1-Addukt) [7]			170°C, 1 h, k. R.
Maleinsäure-dimethylester (11)	165°C, 13 h, k. R.	100°C, 10 h, k. R.			

sp^3 -Hybridisierung nach innen verlagert werden. Solange es sich bei den Substituenten um Wasserstoffatome handelt – wie bei (1) bis (3) – bietet das Moleküllinnere offenbar genügend Platz. Bei (4) oder (5) (und wahrscheinlich auch bei noch höher verklammerten Phanen) müßten jedoch die mehr Raum beanspruchenden Methylengruppen der Brücken nicht nur nach innen bewegt, sondern auch stark aufeinandergepreßt werden. Diese Anforderungen können die beiden Moleküle nicht erfüllen.

Weniger reaktive Dienophile verhalten sich gegenüber (1)–(5) ähnlich wie 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (6) (Tabelle 1); das Cyclophane (2) bildet selbst mit Acetylendicarbon-säuredimethylester (10) (der ca. 10⁶mal weniger reaktiv als (6) ist^[8]) das 1:1-Addukt^[7]. Erst Maleinsäuredimethylester (11) (der ca. 70mal weniger reaktiv als (10) ist^[9]), reagiert nicht mehr. Mit Tetracyanethylen (7) konnte nur (2) zu einem (thermisch labilen) Addukt umgesetzt werden, in den anderen Fällen bilden sich π -Komplexe, die beim Erwärmen in die Edukte zerfallen.

Daß schließlich die hohe Dienreaktivität von (1)–(3) nicht lediglich durch den aktivierenden Effekt von Alkylsubstituenten hervorgerufen wird, zeigen Kontrollexperimente mit den „Hälften“ dieser Moleküle: *p*-Xylol, 1,2,4-Trimethylbenzol und Durol haben nach 52 d bei Raumtemperatur nicht mit (6) reagiert.

Eingegangen am 2. Juli,
ergänzt am 31. Oktober 1979 [Z 446]

[1] Cyclophane, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Ho 534/16), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem van't Hoff-Fonds unterstützt. – 10. Mitteilung: *J. Kleinschroth, H. Hopf*, Angew. Chem. 91, 336 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 329 (1979).

[2] *G. Maier*, Chemie Unserer Zeit 9, 131 (1975).

[3] Literaturzusammenfassung bei *S. Seltzer*, Adv. Alicycl. Chem. 2, 1 (1968); *J. Sauer*, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 221 (1966).

[4] *K.-L. Noble, H. Hopf, M. Jones, Jr., S. L. Kammula*, Angew. Chem. 90, 629 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 602 (1978).

[5] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.

[6] *E. Ciganek*, Tetrahedron Lett. 1967, 3321.

[7] *D. J. Cram, E. A. Truesdale*, J. Am. Chem. Soc. 95, 5825 (1973).

[8] *J. Sauer, B. Schröder*, Chem. Ber. 100, 678 (1967); *M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 1325.

[9] *J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert*, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).

Acetaldehyd als Hauptprodukt der Oxidation von Ethylenoxid an einem Silberkontakt^[**]

Von *Günther Prauser, Guillermo Fischer* und *Kurt Dialer^[*]*
Professor *Matthias Seefelder* zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Direktoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid an Silberkontakte entsteht Acetaldehyd höchstens in Spuren. In Abwesenheit von Sauerstoff oder bei Sauerstoffunterschub reagiert Ethylenoxid an Silber allerdings teilweise auch zu Acetaldehyd^[1,2], so wurde z. B. für vollständigen Ethylenoxidumsatz bei 200°C ohne Sauerstoff in der Gasphase ein Produktverhältnis von $CH_3-CHO:C_2H_4:CO_2 = 3:1:1.2$ gefunden^[2]. Bei Sauerstoffüberschub ist dagegen bei 200–320°C nur die Totaloxidation von Ethylenoxid zu CO_2 und H_2O beobachtet worden^[1–3].

Wir haben die Kinetik der Oxidation von Ethylenoxid in einem Kreislaufreaktor zwischen 190 und 300°C mit dem Ziel studiert, die unerwünschte Nachverbrennung von Ethylenoxid bei der Direktoxidation von Ethylen isoliert zu erfassen, um ein Modell der Gesamtreaktion formulieren zu können. Dabei stellten wir überraschend fest, daß an einem unmodifizierten Silberkontakt^[4] selbst bei sehr hohem Sauerstoffüberschub (Molverhältnis $O_2:C_2H_4O$ bis 50:1) Acetaldehyd als Hauptprodukt mit einer Selektivität bis zu 70% gebildet wird. Außerdem entstehen CO_2 , H_2O und weitere Nebenprodukte, von denen Essigsäure und Crotonaldehyd identifiziert wurden.

Als Beispiel sind in Abbildung 1 die Ausbeuten von Acetaldehyd (A_{AcH}) und Kohlendioxid (A_{CO_2}) sowie die aus dem Bilanzdefizit ($U_{EO} - A_{AcH} - A_{CO_2}$) errechnete Ausbeute der übrigen Nebenprodukte (A_{NP}) über der modifizierten Verweilzeit τ^* aufgetragen (U_{EO} = Ethylenoxidumsatz). Bei dieser Versuchsreihe betrug die Reaktionstemperatur 270°C.

[*] Prof. Dr. K. Dialer, Dr. G. Prauser

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München

Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. G. Fischer

jetzt Frauenhofer-Gesellschaft IPA

D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt.

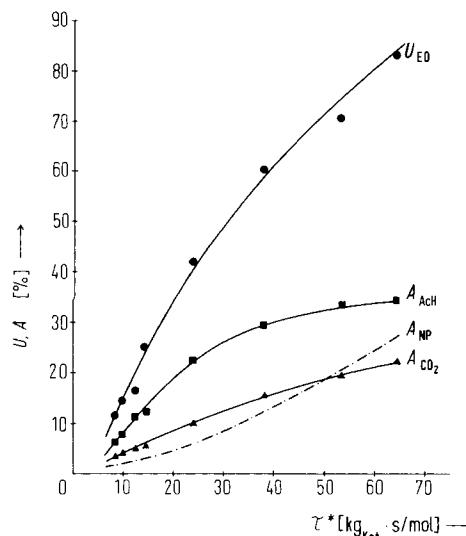


Abb. 1. Abhängigkeit des Ethylenoxidumsatzes (U_{EO}) und der Produktausbeute (A) von der modifizierten Verweilzeit τ^* . $T_R = 270^\circ\text{C}$, $p_R = 1.3$ bar, $x_{EO}^a = 0.0223$, $x_{O_2}^a = 0.20$, Rest He.

Die auf Kohlendioxid bezogene Selektivität $S_{CO_2} = A_{CO_2}/U_{EO}$ beträgt für Temperaturen $\leq 270^\circ\text{C}$ über einen weiten Verweilzeitbereich unabhängig vom Umsatz U_{EO} und von der Zustromkonzentration des Ethylenoxids etwa 27%. Dagegen nimmt die Selektivität des Acetaldehyds $S_{AcH} = A_{AcH}/U_{EO}$ mit zunehmender Reaktionstemperatur, zunehmender Verweilzeit und zunehmendem Ethylenoxidumsatz ab. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß sich die Isomerisierung von Ethylenoxid parallel zu seiner Totaloxidation vollzieht und daß Acetaldehyd bei $T_R \leq 270^\circ\text{C}$ nicht nennenswert zu CO_2 und H_2O weiterverbrennt, sondern in einer Folgereaktion im wesentlichen zu Essigsäure reagiert.

Eine Isomerisierung von Ethylenoxid am verwendeten Trägermaterial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($O_{\text{spez.}} = 0.06 \text{ m}^2/\text{g}$) ist unter den gewählten Bedingungen auszuschließen, wie Untersuchungen am Träger und an Gemischen aus Träger und Silberkontakt ($O_{\text{spez.}} = 0.92 \text{ m}^2/\text{g}$) bei einem Verdünnungsverhältnis 5:1 ergeben haben. Ebenso ist eine Isomerisierung in der Gasphase im Rückführungsteil des Kreislaufreaktors nicht in Betracht zu ziehen. Auch im einfach durchströmten Schüttschichtreaktor war Acetaldehyd selbst bei ca. 300°C bei kurzen Kontaktzeiten das Hauptprodukt^[5].

Die beobachtete Isomerisierung ist offensichtlich auf nicht modifizierte Silberkontakte beschränkt; an bariumhaltigen Kontakten z. B. bleibt sie aus^[4]. Außerdem ist entscheidend, daß Ethylenoxid vor dem Eintritt in den Reaktor bei ca. 50°C über Silber nachgereinigt wird, wobei vor allem die Entfernung von Halogenverbindungen wichtig zu sein scheint.

In parallelen Untersuchungen der partiellen Ethylenoxidation zu Ethylenoxid am gleichen Katalysator wurde Acetaldehyd nur in Spuren gefunden. Es ist demnach davon auszugehen, daß Ethylen und wahrscheinlich auch Halogenverbindungen die Plätze an der Kontaktobерfläche blockieren, an denen Ethylenoxid isomerisiert. Die Erfahrungen mit sauerstofffreien Systemen legen nahe, dafür Silberplätze anzunehmen, die nicht von Sauerstoff bedeckt sind. Vermutlich sind an nicht modifizierten Silberkontakten solche Plätze selbst bei hohen Sauerstoffkonzentrationen anzutreffen.

Der aufgezeigte Einfluß von Ethylen auf die Isomerisierung von Ethylenoxid macht deutlich, daß die isolierte kinetische Untersuchung einer heterogenkatalytischen Teilreaktion – in diesem Fall der Oxidation von Ethylenoxid – zu falschen Schlüssen über die Relevanz dieser Teilreaktion für die Gesamtreaktion führen kann.

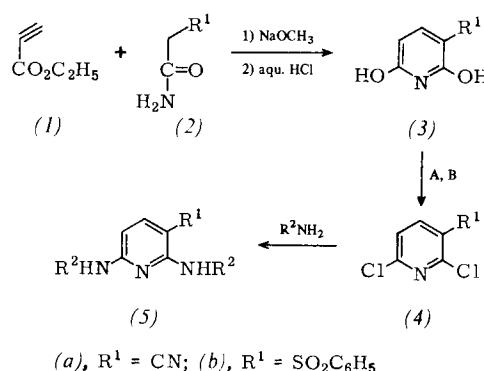
- [1] G. H. Twigg, Proc. R. Soc. London A 188, 92, 105, 123 (1946); Y. Ide, T. Takemoto, T. Keii, Nippon Kagaku Zasshi 86, 1249 (1965).
 [2] R. E. Kenson, M. Lapkin, J. Phys. Chem. 74, 1493 (1970).
 [3] A. Orzechowski, K. E. MacCormack, Can. J. Chem. 32, 432 (1954); Y. V. Jovanov, V. Y. Rastaturin, Y. Y. Kurochin, Zh. Prikl. Khim. 44, 606 (1971).
 [4] G. Fischer, Dissertation, Technische Universität München 1979.
 [5] K. D. Wiese, Dissertation, Technische Universität München 1979.

Aminopyridine

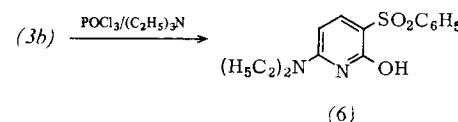
Von Werner Jünemann, Hans-Joachim Opgenorth und Horst Scheuermann^[1]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine vielseitige Methode zur Synthese substituierter Pyridine besteht in der Kondensation von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Essigsäureamiden, deren Methylengruppe durch einen elektronenanziehenden Substituenten zusätzlich aktiviert ist^[1]. Die so hergestellten Pyridine enthalten neben diesem Substituenten in 3-Stellung eine oder mehrere Hydroxygruppen in 2-, 4- und/oder 6-Stellung, daneben gewöhnlich weitere Substituenten in 4- oder 5-Stellung. Wir berichten hier über die Herstellung von 4,5-unsubstituierten Pyridindiolen (3) aus Propiolester (1) sowie die Synthese des neuen 3-Phenylsulfonylpyridindiols (3b) und -triols (8) und deren Umwandlung in Chlor- und Aminopyridine.



Durch Umsetzung von Propiolsäureethylester (1) mit Cyan- (2a) oder Phenylsulfonylacetamid (2b) in methanolischer Natriummethanolat-Lösung bei 60°C erhält man 3-substituierte 2,6-Pyridindiole (3). Die Hydroxygruppen können bei 140°C mit POCl_3 in Gegenwart *tert.* Amine gegen Chlor ausgetauscht werden. Für (3a) \rightarrow (4a) bewährte sich als Base vor allem Triethylamin (Verfahren A), während (3b) nur mit *s*-Collidin in die Dichlorverbindung (4b) umgewandelt werden konnte (Verfahren B). (3b) bildet mit Triethylamin das Aminopyridinol (6).



Der Austausch der Chloratome in (4) zum Diaminopyridin (5) gelingt mit überschüssigem Amin ab 100°C . Bei

[1] Dr. W. Jünemann, Dr. H.-J. Opgenorth, Dr. H. Scheuermann
 BASF AG, Farbenlaboratorium WF
 D-6700 Ludwigshafen