

Abb. 1. Abhängigkeit des Ethylenoxidumsatzes (U_{EO}) und der Produktausbeuten (A) von der modifizierten Verweilzeit τ^* . $T_R = 270^\circ\text{C}$, $p_R = 1.3$ bar, $x_{\text{EO}}^{\text{in}} = 0.0223$, $x_{\text{O}_2}^{\text{in}} = 0.20$, Rest He.

Die auf Kohlendioxid bezogene Selektivität $S_{\text{CO}_2} = A_{\text{CO}_2}/U_{\text{EO}}$ 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 $S_{\text{AcH}} = A_{\text{AcH}}/U_{\text{EO}}$ 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 Kontaktfläche 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.

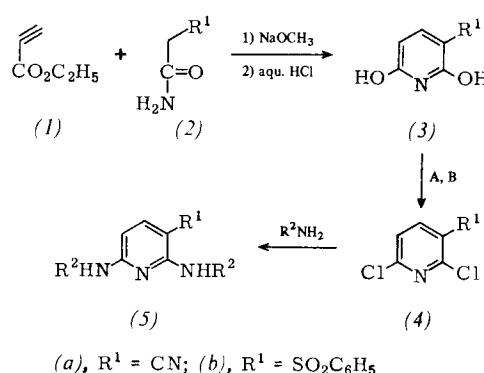
- [1] G. H. Twigg, Proc. R. Soc. London A 188, 92, 105, 123 (1946); Y. Ide, T. Takemoto, T. Keii, Nippon Kagaku Zasshi 86, 1249 (1965).
- [2] R. E. Kenson, M. Lapkin, J. Phys. Chem. 74, 1493 (1970).
- [3] A. Orzechowski, K. E. MacCormack, Can. J. Chem. 32, 432 (1954); Y. V. Jovanov, V. Y. Rastaturin, 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

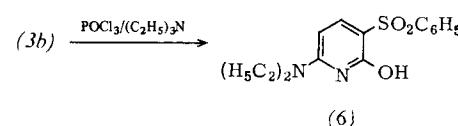
Von Werner Jünemann, Hans-Joachim Opgenorth und Horst Scheuermann^[1]

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) → (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

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

niedrigerer Temperatur entsteht lediglich ein Gemisch isomerer Monoaminoverbindungen, auf deren Isolierung verzichtet wurde.

Tabelle 1. Eigenschaften der synthetisierten Pyridine.

Verb. [a]	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	umkrist. aus
(3a)	CN		79	ab 200 Zers.	
(3b)	SO ₂ C ₆ H ₅		48	ab 200 Zers.	Glykol/ EtOH
(4a) [b]	CN		76	124–126	c-C ₆ H ₁₂
(4b) [c]	SO ₂ C ₆ H ₅		51	149–151	c-C ₆ H ₁₂
(5a)	CN	(CH ₂) ₂ OCH ₃	80	102	iBuOH
(5b)	SO ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅	81	118	iBuOH
(6) [b]			98	238–243	BuOH
(8)			36	ab 256	EtOH/ Zers.
(9) [c]			60	91	c-C ₆ H ₁₂
(10)		(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅	66	128	iBuOH

[a] Sämtliche Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte. [b] Nach Verfahren A hergestellt. [c] Nach Verfahren B hergestellt.

Analog erhält man aus Malonsäurediethylester (7) und Phenylsulfonylacetamid (2b) über das Pyridintriol (8) und das Trichlorlderivat (9) (Verfahren B) die Triaminoverbindung (10). – Die synthetisierten Pyridine sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

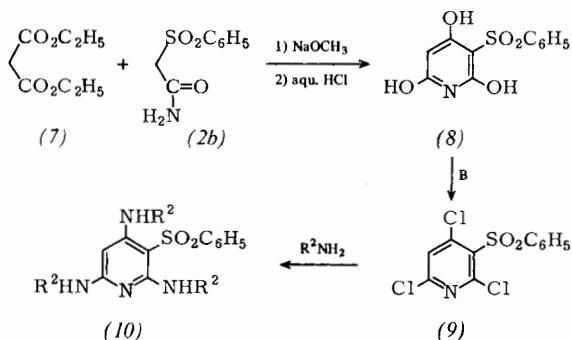


Tabelle 2. ¹H-NMR- [a] und IR-Daten [b] der synthetisierten Pyridine.

(3a):	(CD ₃ -DMSO) 5.7 (d, 1H, H _B), 7.8 (d, 1H, H _A), 10.5 (s, 2H, OH); 2250 (CN)
(3b):	(CD ₃ -DMSO) 5.85 (d, 1H, H _B), 7.5–8.2 (m, 5H, C ₆ H ₅), 8.2 (d, 1H, H _A), 12.5 (s, 2H, OH); 2420 (OH), 1300, 1160 (SO ₂)
(4a):	(CDCl ₃) 7.4 (d, 1H, H _B), 7.95 (d, 1H, H _A); 2260 (CN)
(4b):	(CDCl ₃) 7.5 (d, 1H, H _B), 7.2–8.2 (m, 5H, C ₆ H ₅), 8.55 (d, 1H, H _A); 1325, 1140 (SO ₂)
(5a):	(CDCl ₃) 3.4 (s, 6H, CH ₃), 3.1–3.9 (m, 8H, CH ₂), 5.35 (br. s, 2H, NH), 5.65 (d, 1H, H _B), 7.25 (d, 1H, H _A); 3350 (NH), 2180 (CN)
(5b):	(CDCl ₃) 2.85 (m = 2 tr, 4H, CH ₂), 3.6 (m, 4H, CH ₂), 4.9 (tr, 1H, NH), 5.6 (d, 1H, H _B), 6.8 (tr, 1H, NH), 6.9–7.8 (m, 15H, C ₆ H ₅), 7.6 (d, 1H, H _A); 3400 (NH), 1130 (SO ₂)
(6):	(CD ₃ -DMSO) 1.1 (tr, 6H, CH ₃), 3.45 (q, 4H, CH ₂), 5.85 (d, 1H, H _B), 7.3–8.1 (m, 5H, C ₆ H ₅), 7.85 (d, 1H, H _A), 11 (br. s, 1H, OH); 1270, 1130 (SO ₂)
(8):	(CD ₃ -DMSO) 5.25 (s, 1H, H _B), 7.2–8.2 (m, 5H, C ₆ H ₅), 11.5 (s, 3H, OH); 2350 (OH), 1305 (SO ₂)
(9):	(CDCl ₃) 7.4 (s, 1H, H _B), 7.2–8.2 (m, 5H, C ₆ H ₅); 1350, 1170 (SO ₂)
(10):	(CDCl ₃) 2.6–3.9 (m, 12H, CH ₂), 4.5 (tr, 1H, NH), 4.9 (s, 1H, H _B), 6.9–7.6 (m, 22H, C ₆ H ₅ , NH); 3380 (NH), 1350, 1130 (SO ₂)

[a] TMS intern, δ-Werte. [b] In KBr, γ in cm⁻¹.

Arbeitsvorschrift

(3): Zu 1 mol (2), in 190 ml CH₃OH suspendiert, werden 54 g (1 mol) NaOCH₃ in 160 ml CH₃OH gegeben und da-

nach 84 g (1 mol) (1) zugetropft. Nach 1 h [bei (3b)] oder 3 h [bei (3a)] Erhitzen unter Rückfluß und Erkalten wird abgesaugt, in warmem Wasser gelöst, durch Ansäuern mit HCl gefällt, nochmals abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

(4a), Verfahren A: In 160 ml POCl₃ werden 136 g (1 mol) (3a) eingetragen und anschließend unterhalb 95 °C 227 ml Triethylamin zugetropft. Nach 10 h Röhren bei 140 °C wird auf Eiswasser gegossen; der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet (150 g Rohprodukt; Cl: 38.8%). Die Reinigung erfolgt durch Extraktion mit Cyclohexan in einer Soxhlet-Apparatur; Ausbeute 132 g (76%), Fp = 124–126 °C (119–121 °C^[2]).

(4b), Verfahren B: 251 g (1 mol) (3b) werden in 400 ml POCl₃ eingetragen. Dann werden 50 ml *s*-Collidin zugezogen; der Ansatz wird 2 h bei 120 °C und weitere 5 h bei 150 °C gerührt. Nach Erkalten wird auf Eiswasser gegossen; der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Isobutylalkohol umkristallisiert; Ausbeute 147 g (51%), Fp = 149–151 °C.

(5b): 28.8 g (0.1 mol) (4b) werden bei 110–120 °C portionsweise in 72.6 g (0.6 mol) β-Phenylethylamin eingetragen. Nach 4.5 h Röhren bei 145 °C werden beim Abkühlen 42 ml Dimethylformamid zugegeben. Man tropft die erhaltene Lösung in ein Gemisch aus 33 ml konz. HCl und 830 ml H₂O, saugt die Kristalle ab, wäscht mit H₂O, trocknet und kristallisiert aus Isobutylalkohol um; Ausbeute 37 g (81%); Fp = 118 °C.

(8): Im Autoklaven wird das Gemisch von 180 g (1 mol) einer 30proz. NaOCH₃-Lösung in CH₃OH, 80 g (0.5 mol) (7), 800 ml Ethanol und 99.5 g (0.5 mol) (2b) 10 h bei 110–120 °C erhitzt. Die Kristalle werden abfiltriert, in heißem Wasser gelöst, mit konz. HCl gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausbeute 95 g (36%); Fp = 256 °C (Zers.).

Eingegangen am 3. Januar 1980 | Z 445

[1] a) E. Klingsberg in A. Weissberger: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 14, Part 1. Interscience, New York 1960, S. 355; b) R. A. Abramovitch in A. Weissberger, E. C. Taylor: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 14, Supplement Part 1. Wiley, New York 1974, S. 257; c) spezielles Beispiel: H. N. Al-Jallo, J. A. Al-Biyati, F. N. Al-Azawi, J. Heterocycl. Chem. 14, 1347 (1977).

[2] G. Lamm, DOS 2307444 (1974), BASF.

Phthalocyaninatoeisen mit Pyrazin als zweizähnigem Brückenliganden^[**]

Von Otto Schneider und Michael Hanack^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir beschrieben kürzlich als neuen Typ eindimensionaler Leiter quadratisch-planare Metallkomplexe, die bisaxial über lineare zweizähnige Liganden mit ein oder zwei gekreuzten longitudinalen π-Systemen zu linearen Polymer-

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. O. Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität, Lehrstuhl für Organische Chemie II
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Synthese und Eigenschaften neuartiger eindimensionaler Leiter. 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. Wir danken Prof. Dr. D. Krug, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, für die thermogravimetrischen Messungen. – 5. Mitteilung: W. Hiller, J. Strähle, M. Hanack, K. Mitulla, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck.