

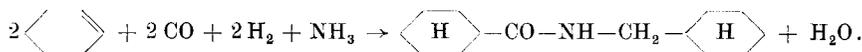
Über die durch Metallcarbonylverbindungen katalysierte Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Ammoniak bzw. Aminen in Gegenwart von Wasserstoff

VON ARNDT STRIEGLER UND JOACHIM WEBER

Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Die bekannte Umsetzung von Olefinen mit CO und NH₃ bei erhöhter Temperatur und hohem Druck in Gegenwart von Co führt zu einfachen Carbonsäureamiden. In Gegenwart von Wasserstoff bilden sich dagegen vorwiegend und bedeutend leichter N-alkylierte Carbonsäureamide, z. B.:



Die Anwesenheit von Fe im Reaktionsgemisch lenkt die Umsetzung zur Bildung prim.-sek. und tert. Amine, und die Amidbildung wird weitgehend unterdrückt. Auch die Ausbeuten gehen zurück.

Die Reaktionsprodukte werden isoliert und identifiziert, und es wird der Versuch gemacht, den Reaktionsablauf aufzuklären. Es spielen sich eine Vielzahl von Reaktionen gleichzeitig und nacheinander ab.

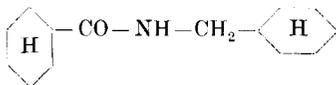
1. Einleitung

Aus einer Patentanmeldung¹⁾ erhielten wir im Jahre 1941 Kenntnis von einem Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureamiden durch Umsetzung von Olefinen mit CO und NH₃ in Gegenwart von carbonylbildenden Metallen der VIII. Gruppe des Periodischen Systems. Die erforderlichen Reaktionstemperaturen lagen im Bereich von 150–350 °C und die Drücke über 50 at.

¹⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. H. J. NIENBURG u. E. KEUNECKE), DRP. 863 799 (1941).

Das Verfahren erschien uns damals, insbesondere im Hinblick auf eine eventuelle mögliche Diamidsynthese, interessant.

In Ermangelung an Reinkohlenoxyd verwendeten wir zunächst statt dessen ein Gemisch von CO und H₂ im Verhältnis 1:1, wie es aus Wassergas erhältlich ist. Überraschenderweise bildete sich nicht das einfache Hexahydrobenzoesäureamid (HB), wie das bei Abwesenheit von Wasserstoff der Fall ist, sondern ein alkyliertes Amid²⁾, und zwar, wie sich später herausstellte, entstand aus Cyclohexen, CO, H₂ und NH₃ Hexahydrobenzoesäurehexahydrobenzylamid (HBHB) vom Fp. 131,5 °C:



Unter Verwendung eines FISCHER-TROPSCH-Katalysators der Zusammensetzung: 30% Co, 2% MgO und 2% ThO₂ auf Kieselgur vollzog sich die Umsetzung bei etwa 180° und 150 atm Druck mit einer Ausbeute an Rohprodukt von 69% d. Th. bezogen auf eingesetztes Cyclohexen. Die Reaktion erfolgte auch dann noch, wenn der Partialdruck des Wasserstoffs auf etwa 5% herabgesetzt wurde. Die Ausbeute an Amid war stark abhängig vom Material des Autoklaven (Tab. 1).

Die guten Ausbeuten an Amid wurden nur in Autoklaven mit V₂A-Futter erzielt. In gewöhnlichen Stahlautoklaven erhielten wir in schlechter Ausbeute Gemische von einfachen Amiden, Alkylamiden und Aminen. In Abwesenheit von H₂ entstand in schlechter Ausbeute das einfache Cyclohexan-carbonsäureamid vom Fp. 183°.

Infolge der Kriegereignisse mußten die Arbeiten damals abgebrochen werden. Erst im Jahre 1958 ergab sich die Gelegenheit, unsere Versuche wieder aufzunehmen³⁾. In der Zwischenzeit ist an mehreren Stellen auf dem Gebiet der Umsetzung von Olefinen mit CO und NH₃ oder Aminen gearbeitet worden. Wenig aber ist der Einfluß des Wasserstoffs bei dieser speziellen Reaktion untersucht worden. Es soll daher zunächst einmal eine kurze Betrachtung der wichtigsten Literaturangaben hierüber folgen.

2. Literaturbetrachtungen zur Umsetzung von Olefinen mit CO und NH₃ oder Aminen

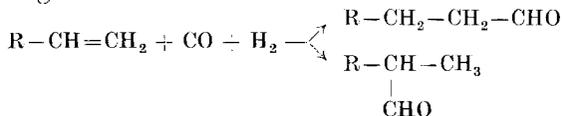
Bei der bekannten Oxoreaktion oder Hydroformylierung von O. ROELEN⁴⁾ werden Olefine mit CO und H₂ in Gegenwart von Co-Verbindungen

²⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. A. STRIEGLER), DRP. 877756 (1942).

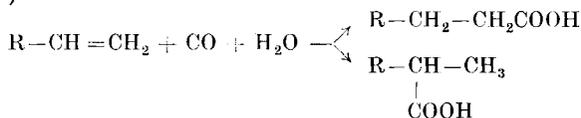
³⁾ J. WEBER, Diss. Halle 1960.

⁴⁾ Chem. Verwertungsgesellschaft Oberhausen mbH (Erf. O. ROELEN), DRP. 849548 (1938).

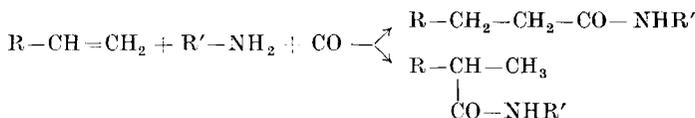
zu Aldehyden umgesetzt:



An Stelle von H_2 können auch andere H-Donatoren zur Synthese sauerstoffhaltiger Verbindungen aus Olefinen in Gegenwart von carbonylbildenden Metallen verwendet werden. Mit Wasser erhält man Säuren, mit Alkoholen Ester⁵⁾⁶⁾:



Bei Verwendung von NH_3 und Aminen an Stelle von H_2 entstehen Amide. Allerdings müssen dann verschärfte Reaktionsbedingungen (höherer Druck und höhere Temperatur) angewendet werden. GRESHAM⁷⁾ erhielt aus Olefinen in Gegenwart von Kobaltverbindungen bei 230–260° und CO-Drücken von 500–850 atm. Carbonsäureamide. W. REPPE und A. MAGIN⁸⁾ konnten durch Verwendung von Komplexsalzen wie $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_2$ oder $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ als Katalysatoren den Druck für die Umsetzung auf 100–120 atm. und die Temperatur auf etwa 110° herabsenken. W. REPPE, M. HEINTZELER und N. VON KUTEPOW⁹⁾ fanden, daß bei Verwendung von Eisenpentacarbonyl als Katalysator bei der Reaktion von Olefinen mit CO und NH_3 bzw. Aminen in Gegenwart von Wasser Amine entstehen. Die Bildung von Amidinen und Aminen durch Anlagerung von CO und NH_3 bzw. Aminen erklärt sich wohl am zwanglosesten mit der Annahme eines Wasserstoff-Übertragungsmechanismus. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung wurden von G. NATTA, P. PINO u. R. ERCOLI¹⁰⁾ veröffentlicht, wobei die Autoren einige allgemeine Regeln aufstellten. Die Amide entstehen nach folgender Gleichung:



⁵⁾ W. REPPE u. H. KRÖPER, Liebigs Ann. Chem. **582**, 38 (1953).

⁶⁾ G. NATTA, P. PINO u. R. ERCOLI, Third World Petroleum Congr., The Hague 1951, Sect. V, S. 1.

⁷⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. W. F. GRESHAM), Amer. Pat. 2542766 (1948) Eng. Pat. 628659 (1949).

⁸⁾ W. REPPE u. A. MAGIN, Eng. Pat. 672376 (1952).

⁹⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. W. REPPE, M. HEINTZELER u. N. VON KUTEPOW), DBP. 931948 (1952) u. DBP. 839800 (1952).

¹⁰⁾ G. NATTA, P. PINO u. R. ERCOLI, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4496 (1952).

Ammoniak reagiert schwieriger als Amine und von letzteren wiederum primäre schneller als sekundäre, aromatische schneller als aliphatische oder alicyclische Amine.

In der Reihe:



nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffübertragung auf Olefine in Gegenwart von CO und Kobaltkatalysatoren von links nach rechts ab¹¹⁾.

Daß Kobalt und seine Verbindungen Wasserstoff auch aus anderen H-Donatoren als aus molekularem H_2 zu übertragen vermögen, erhellt aus der Reaktion von CO mit Anilin in Gegenwart von Dikobaltoctacarbonyl, wobei glatt Diphenylharnstoff gebildet wird¹²⁾.

Nach Abschluß unserer Versuche erschien eine Arbeit von N. VON KUTEPOW und H. KINDLER¹³⁾ über die Alkoholsynthese nach W. REPPE aus Olefinen, Kohlenmonoxyd und Wasser in einem Einstufenverfahren. Als eigentliche Katalysatoren wurden dabei die als tert. Ammoniumsalze stabilisierten Verbindungen eines dreikernigen Eisencarbonylwasserstoffs angenommen.

Der erste, der nach uns die Reaktion von Olefinen mit CO und NH_3 in Gegenwart von H_2 untersucht hat, war A. T. LARSON¹⁴⁾. Als Katalysator verwendete er reduziertes Kobalt und Kupfer; als Olefin wurde Äthylen eingesetzt. Mit Co erhielt er Gemische von n-Propylaminen, während mit Cu in einem Autoklaven mit Silberfutter neben Propionsäureamid auch 3,5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin gebildet wurde. Erstaunlich sind die hohen Drücke von 470–850 atm., die für die Umsetzung erforderlich waren. Die Verwendung von Kupfer für diese Reaktion widerspricht allen bisherigen Erfahrungen.

3. Fortsetzung der eigenen Untersuchungen über die Reaktion von Olefinen mit CO und NH_3 bzw. Aminen in Gegenwart von H_2

3.1. Reaktionsbedingungen

Unter vergleichbaren Bedingungen wurden Cyclohexen, Cyclopenten und Äthylen mit $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ in Gegenwart verschiedener Katalysatoren einmal in einem einfachen Stahlautoklaven und ein anderes Mal in einem mit Silberfutter ausgerüsteten Autoklaven umgesetzt. Es handelte sich um gasbeheizte Hochdruck-Drehautoklaven mit etwa 2 l Rauminhalt.

¹¹⁾ R. ERCOLI, *Chim. e Ind. [Milano]* **37**, 1029 (1955).

¹²⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. H. KRZIKALLA u. E. WOLDAN), DBP. 863 800 (1940).

¹³⁾ N. VON KUTEPOW u. H. KINDLER, *Angew. Chem.* **72**, 802 (1960).

¹⁴⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. A. T. LARSON), *Amer. Pat.* 2 497 310 (1950).

Im Standardansatz kamen auf 100 g Cyclohexen bzw. Cyclopenten 30 g Katalysator. NH_3 wurde mittels eines Schauglases mit Kapillarrohr in Mengen von etwa 30 g eingedrückt, CO und H_2 nacheinander im Verhältnis 1:1 aufgepreßt. Im Falle der Verwendung von Äthylen als Olefinkomponente wurde der Katalysator in 400 g Cyclohexan vorgelegt, NH_3 eingefüllt und etwa 3 Mol Äthylen aus einer Flasche aufgepreßt. Erst danach folgten die anderen Reaktionsteilnehmer. Die günstigsten Reaktionsbedingungen wurden in Vorversuchen ermittelt. Für die Temperatur ergab sich als Optimum der Bereich zwischen 180–200°C, für den Druck 100–150 atü (Gesamtdruck im kalten Zustand). Nach 10 Stunden war die Reaktion meistens beendet. Dabei stieg der Druck im Autoklaven vorübergehend auf 200–300 atm. an.

Als Katalysator kam zunächst ein bei 400° mit H_2 reduzierter FISCHER-TROPSCH-Kontakt zum Einsatz, der aber viel schlechtere Ausbeuten an Säureamid brachte als der früher verwendete Kontakt. Aus seiner Zusammensetzung fiel sofort der Fe_2O_3 -Gehalt von 3,3% auf, der wahrscheinlich aus der Kieselgur stammt. Der Eisengehalt war offenbar dafür verantwortlich, daß selbst im Silberfutterautoklaven nur sehr geringe Ausbeuten an Amiden erhalten wurden (Tab. 2). Dafür trat Aminbildung auf. Das war auch der Grund, weshalb außer dem FISCHER-TROPSCH-Kontakt noch RANEY-Co-Kontakt in die Untersuchungen einbezogen wurde.

3.2. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

Für die Aufarbeitung der Autoklavenansätze, besonders mit Cyclohexen als Olefinkomponente, kam es vor allem darauf an, sowohl die Amide als auch die basischen Produkte zu erfassen.

Nach dem Erkalten des Autoklaven wurde entspannt. Das halbfeste, manchmal schmierige Reaktionsprodukt wurde mit 200–300 ml Methanol durch Kochen am Rückfluß extrahiert und vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Der Rückstand wurde dann noch mit 100–200 ml Benzol ausgekocht. Von Methanol wurden die Amide gelöst, während Trihexahydrobenzylamin in Benzol löslich ist. Nach restlosem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Methanolextrakt mit 150–200 ml Wasser mehrmals ausgekocht. Hierdurch erreichte man eine Trennung des im heißen Wasser löslichen Hexahydrobenzamid vom Hexahydrobenzoesäure-hexahydrobenzylamid, das in heißem Wasser unlöslich ist. Letzteres wurde aus Methanol–Wasser (1:1) oder Dioxan umkristallisiert.

Beim Erkalten der eingeengten wäßrigen Lösung kristallisiert das Hexahydrobenzamid in Form von weißen Nadeln aus. Das abfiltrierte Hexahydrobenzamid konnte durch Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol (1:1) oder Dioxan rein erhalten werden.

Der Benzolextrakt wurde nach Abtreiben des Lösungsmittels aus Äthanol-Benzol (2:1) oder aus Dioxan umkristallisiert und lieferte im Falle von Cyclohexen als Olefinkomponente Trihexahydrobenzylamin.

3.3. Einfluß des Katalysators und des Autoklavenmaterials auf die Umsetzung

3.3.1. Cyclohexen als Olefinkomponente

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger typischer Umsetzungen mit Cyclohexen zusammengestellt:

Tabelle 2
Umsetzung von Cyclohexen mit $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$
Einsätze: 100 g Cyclohexen, 30 g NH_3 , 30 g Katalysator, 75 at CO , 75 at H_2

Autoklavmaterial	Fe	Fe	Fe	Ag	Ag
Katalysator	FISCHER TROPSCHE	RANEY-Co	RANEY-Co	FISCHER TROPSCHE	RANEY-Co
Mol.-Verhältnis Cyclohexen: NH_3	1,22:1,76	1,22:1,76	2,44:1,76	1,22:1,76	1,22:1,76
Temperatur °C	180	200	200	180	200
Hexahydrobenzoesäure-(N-hexahydrobenzyl)-amid (g)	0,0	7,7 6% d. Th.	35 26% d. Th.	21,0 15% d. Th.	52,0 38% d. Th.
Hexahydrobenzamid (g)	5,0	3,3	0	1,7	2,7
Tri-(hexahydrobenzyl)-amin (g)	20,0	16,6	0,0	0,0	0,0

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, erhält man im Silberautoklaven mit RANEY-Co die besten Ausbeuten an Hexahydrobenzoesäure-N-hexahydrobenzylamid.

Bei einem Ansatz in einem größeren Stahlautoklaven mit etwa den 3fachen Einsatzmengen und FISCHER-TROPSCHE-Kontakt als Katalysator wurde auf Cyclohexen bilanziert. Nach Destillation und Bromzahl-Bestimmung wurden 87% Cyclohexen wiedergewonnen. Nur 30 g feste Substanzen wurden erhalten.

Bereits der geringe Fe-Gehalt des FISCHER-TROPSCHE-Kontaktes senkt die Amid-Ausbeuten stark ab. Das gleiche beobachtet man, wenn die Umsetzung im Eisenautoklaven durchgeführt wird. Die Aminbildung nimmt mit dem Eisengehalt im Reaktionsgemisch zu. Ein Ansatz im Silberautoklaven mit RANEY-Co und zusätzlich 10 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ergab nur 7 g Hexahydrobenzoesäurehexahydrobenzylamid und kein Hexahydrobenzamid. Läßt man H_2

und NH_3 bei der Umsetzung weg und gibt dafür Hexahydrobenzylamin zu, so erhält man sowohl im Stahl- wie auch im versilberten Autoklaven Hexahydrobenzoesäurehexahydrobenzylamid in 31–32 proz. Ausbeute — ein Zeichen, daß die Alkylamidbildung selbst durch Fe kaum gestört wird.

Bei den Versuchen im Eisenautoklaven oder mit eisenhaltigem FISCHER-TROPSCH-Kontakt sowie unter Zusatz von Eisenpentacarbonyl entstanden reichlich ölige Produkte. Daher mußte in diesem Falle die Aufarbeitung etwas abgewandelt werden. Die festen Anteile wurden wie üblich in Methanol aufgenommen und auf Amide aufgearbeitet. Dagegen wurden die Amine aus den öligen Anteilen mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Durch fraktionierte Destillation der abgetrennten Amine konnten Hexahydrobenzylamin (Kp. 10 mm 72°) und Dihexahydrobenzylamin (Kp. 5 mm 134 bis 137°), wenn auch in sehr geringen Mengen (0,5–1,0 g), gewonnen werden. Trihexahydrobenzylamin entstand in etwas größeren Mengen und wurde aus dem Benzolextrakt durch Kristallisation dargestellt.

3.32 Cyclopenten als Olefinkomponente

Die gleiche Erscheinung des Einflusses von Fe auf die Umsetzung mit $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ (Tab. 3), wie wir sie bei Cyclohexen beschrieben, beob-

Tabelle 3

Umsetzung von Cyclopenten mit $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$
Einsatz: 100 g Cyclopenten, 30 g RANEY-Co, 50 g NH_3
Bedingungen: Temp. 200° , H_2 75 at, CO 75 at

Autoklav	Ag	Fe
Cyclopentancarbonamid	4,4 g	1 g
Cyclopentancarbonsäure-cyclopentylmethylamid	40 g	8 g
Di-(cyclopentylmethyl)-amin	28% d. Th.	5% d. Th.
	—	5 g

achteten wir auch beim Cyclopenten. Als Katalysator wurde deshalb nur noch RANEY-Co verwendet.

Bei Umsetzungen mit Cyclopenten mußte die Standardaufarbeitung etwas verändert werden, da mehr ölige Produkte gebildet wurden³⁾.

3.33. Äthylen als Olefinkomponente

Die Umsetzung mit Äthylen verläuft verhältnismäßig schnell. Bei 200° war die Reaktion bereits nach 2–4 Stunden beendet. Aus Gasanalysen ging hervor, daß im Restgas kaum Äthylen mehr gefunden wurde. Der Autoklavenanfall wurde filtriert. Das Filtrat bestand aus 2 Schichten, die getrennt aufgearbeitet wurden. Die gelbliche obere Schicht enthielt neben aliphatischen Aminen und Alkylpyridinen noch geringe Mengen Amide. Bis 150° Sumpftemperatur wurde destilliert und die Amine über die Sulfate abgetrennt. Auftrennung der Amine durch einfache Destillation gelang nicht. Deshalb wurden Mono-, Di- und Tripropylamin analytisch bestimmt.

Der Destillationssumpf über 150° der oberen Schicht wurde durch Extraktion mit heißem Wasser auf Amide aufgearbeitet. Als basische Bestandteile enthielt der Destillationsrückstand noch Pyridinbasen, die über ihre Sulfate isoliert und aufdestilliert wurden.

Die untere Schicht des Autoklavenanfalls wurde destillativ über eine RASCHIG-Kolonne aufgearbeitet. Bei Kp. 3 mm 96–103°C ging Propionsäure-n-propylamid über und bei Kp. 5 mm 110–116°C folgte Propionamid (Fp. 78,5–79,5 aus Benzol umkrist.). Zwei typische Ansätze sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Interessant ist, daß die Carbonylierung von Äthylen mit CO und NH₃, trotz Gegenwart von H₂, vorwiegend zum einfachen Propionamid führt. Der Einfluß des Eisens begünstigt aber auch hier die Amin- und Harz-Bildung. Das Propylamingemisch bestand zu 60% aus Di-n-propylamin.

Überraschend ist die leichte Bildungsweise der Pyridinbasen¹⁴). Da Amine bessere H-Donatoren sind als NH₃, wurde in einigen weiteren Versuchen mit Äthylen als Olefinkomponente das Ammoniak durch n-Propylamin ersetzt und die Umsetzung einmal in Gegenwart und zum anderen Mal in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt. Das Ergebnis ist aus den Tab. 5 und 6 abzulesen.

In Abwesenheit von H₂ verläuft die Amidbildung von Äthylen mit CO und n-Propylamin sogar leichter und einheitlicher als in Gegenwart von H₂. Außerdem ist die Empfindlichkeit gegen Eisen (selbst gegen Eisenpentacarbonyl) weniger ausgeprägt, und die Nebenprodukte fallen in geringeren

Tabelle 4

Umsetzung von Äthylen mit CO + H₂ + NH₃
Einsatz: 400 g Cyclohexan, 84 g Äthylen (3 Mol), 30 g RANEX-Kobalt, 75 at H₂ + CO (1:1)
Temperatur: 200°, Ausbeuten: bez. auf C₂H₄

Autoklavenmaterial	Ag	Fe
Propionsäure-n-propylamid	13 g 7% d. Th.	0,8 g
Propionamid	64 g 29% d. Th.	15 g 7% d. Th.
sek. u. tert. Propylamin	—	7 g
3,5-Dimethyl-2-äthylpyridin	19 g	22 g
3,5-Dimethyl-4-äthylpyridin	8 g	—

Tabelle 5

Umsetzung von Äthylen mit CO und n-Propylamin in Gegenwart von Wasserstoff
Bedingungen: 400 g Cyclohexan, 236 g n-Propylamin (4 Mol), 58,5 g Äthylen (2,08 Mol), 30 g RANEX-Co, 70 at CO, 70 at H₂
Autoklaven: Fe, Temperatur: 200°, Dauer: 4 Stunden

Propionsäure-n-propylamid	95 g	40% d. Th. bez. auf Äthylen
sek. u. tert. Propylamin	14 g	Vorwiegend Di- u. wenig Tripropylamin
3,5-Dimethyl-2-äthylpyridin	6 g	
3,5-Dimethyl-4-äthylpyridin	3 g	

Tabelle 6

Umsetzung von Äthylen mit CO und n-Propylamin in Abwesenheit von Wasserstoff (Einfluß des Eisens)
 Bedingungen: 250 ml Cyclohexan, 177 g n-Propylamin, 84 g Äthylen (3 Mol), 30 g RANEY-Co bzw. Fe(CO)₅, Temperatur: 200°

Autoklavenmaterial	Ag	Fe	Ag	Fe
CO-Druck	100 at	100 at	75 at	75 at
Katalysator	RANEY-Co	RANEY-Co	RANEY-Co + 5 g Fe(CO) ₅	Fe(CO) ₅
Ausbeute an Pro- pionsäure-n-pro- pylamid	201 g 57,6% d. Th.	189 g 54,5% d. Th.	154 g 44,2% d. Th.	104 g 30,0% d. Th.

Mengen an (vgl. auch Tab. 4). Auffällig war die große Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus dem plötzlichen Druckabfall zu ersehen war.

3.4. Konstitutionsaufklärung der Reaktionsprodukte

Die Alkylamide wurden mit wäßrig-methanolischer Natronlauge im Autoklaven bei 200° verseift, die Spaltprodukte isoliert und in charakteristische Derivate übergeführt. Zum Vergleich wurden sowohl die Amide selbst als auch die Verseifungsprodukte nach Literaturangaben hergestellt und gleichfalls in die entsprechenden Derivate umgewandelt. Durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt als auch Analysen wurden die Produkte identifiziert.

Die gebildeten Amine wurden in gleicher Weise behandelt. Dagegen wurden die Alkylpyridine mit Kaliumpermanganat oxydiert und als Pyridincarbonsäuren¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ identifiziert.

Die wichtigsten Ergebnisse sind auszugsweise in Tab. 7 zusammengefaßt.

4. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsablaufes der katalytischen Umsetzung von Olefinen mit CO, H₂ und NH₃ bzw. Aminen

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse, die wir bei der Umsetzung von Olefinen mit CO, H₂ und NH₃ bzw. Aminen unter der katalytischen Wirkung von Co und Fe erhielten, müssen wir annehmen, daß eine ganze Anzahl von Reaktionen sich gleichzeitig und nacheinander abspielen. Soweit

¹⁵⁾ E. DÜRKOPF u. M. SCHLAUGK, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 832 (1888).

¹⁶⁾ E. DÜRKOPF u. H. GÖTTSCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 685 (1890).

¹⁷⁾ E. A. TSCHITSCHIBABIN u. M. P. OPARINA, J. prakt. Chem. **107**, 146 (1869).

Tabelle 7
Charakterisierung der isolierten

	Isoliertes Umsetzungsprodukt	Fp. °C	Kp. °C	n_D^{20}	Elementar- analyse % N	
					gef.	ber.
1	Hexahydrobenzoesäure- amid	186	—	—	11,09	11,00
2	Hexahydrobenzoesäure- (N-Hexahydroben- zyl)-amid	130—131,5	—	—	6,28	6,28
3	Hexahydrobenzylamin	—	161—162	—	16,40	16,35
4	Di-(hexahydrobenzyl)- amin	—	134—137 (5 mm)	—	—	—
5	Tri-(hexahydrobenzyl)- amin	99—101	—	—	4,41	4,66
6	Hexahydrobenzoesäure	30 (30 Lit.)	106—110 (6 mm)	—	—	—
7	Cyclopentancarbonsäureamid	179,5	—	—	12,03	12,40
8	Cyclopentancarbonsäure-(N-cyclopentyl- methyl)-amid	86—87	—	—	7,38	7,16
9	Di-(cyclopentylmethyl)- amin	—	113—115 (6 mm)	1,4760	13,49	13,45
10	Propionsäureamid	78,5—79,5 (79 Lit.)	110—116 (3 mm)	—	19,35	19,20
11	Propionsäure-(n-propyl)-amid	—	96—103 (3 mm)	1,4350	11,87	12,15
12	n-Propylamin	—	—	—	—	—
13	Tri-(n-propyl)-amin	—	154—156	$n_D^{17,5}$ 1,4273 (1,4176 Lit.)	—	—
14	Propionsäure	—	—	—	—	—
15	3,5-Dimethyl-2-äthyl- pyridin	—	196—200	1,4933	15,41	15,40
16	3,5-Dimethyl-4-äthyl- pyridin	—	216—220	$n_D^{26,7}$ 1,4955 (1,5064 Lit.)	14,96	15,40

Umsetzungsprodukte

Aminzahl		Mol.-Gew.		Derivate bzw. auf übersichtlichem Wege synthetisierte Präparate	Fp. °C	
gef.	ber.	gef.	ber.		gef.	Lit.
—	—	—	—	Hexahydrobenzoesäureamid	187—188	186
—	—	234 (Campher)	223	Hexahydrobenzoesäure-(N-hexahydrobenzyl)-amid	130,5—131,5	—
17,1	17,7	—	—	Pikrat	185,5—187	186
—	—	—	—	Benzoessäure-hexahydrobenzyl)-amin	105—107	107—108
—	—	—	—	Pikrat	143—144	—
6,45	6,56	276 (Campher)	305	Tri(hexahydrobenzyl)-amin	99—101	—
—	—	—	—	Pikrat	151—152	—
—	—	—	—	p-Bromphenacylester	93	91—92
—	—	—	—	—	—	179
—	—	194 (Benzol)	195	Cyclopentancarbonsäure-(N-cyclopentyl)-amid	86—87	—
10,75	11,05	—	—	Pikrat	166—168	—
—	—	—	—	—	—	79—80
—	—	—	—	Propionsäure-(n-propyl)-amid	—	—
—	—	—	—	N-n-Propyl-N'-phenylharnstoff	113—114	114—116
13,8	14,0	—	—	Pikrat	116	114—116
—	—	—	—	p-Bromphenacylester	62,5—63,5	59
—	—	—	—	Pikrat	156—158	156—157
—	—	—	—	Pyridintricarbonsäure-2,3,5	314—316	316—318
—	—	—	—	Pikrat	155—156	155—156
—	—	—	—	4-Äthyl-pyridin-dicarbonsäure-3,5	259—261	261

Komplizierter wird der Reaktionsablauf in Gegenwart von Wasserstoff. Bei Verwendung von Co als Katalysator in Abwesenheit von Eisen erhält man vorwiegend N-alkylsubstituierte Amide. Zur Erklärung ihrer Entstehung nehmen wir an, daß sich die Reaktionen (3), (4), (5) nacheinander abspielen, wobei die Aminkomponente gebildet wird, die sich dann nach Gl. (2) zum N-Alkylamid umsetzt. Reaktion (2) verläuft bei Cyclohexen offenbar so schnell, daß das gebildete Hexahydrobenzylamin sofort abgefangen wird und kaum Gelegenheit zur Bildung von sekundärem (6), (7) und tertiärem (8) Amin hat. Die Reaktion (1) läuft nebenher, ist aber unbedeutend. Die Möglichkeit einer Umamidierung nach Formel (9) ist zwar möglich, aber wenig wahrscheinlich, um damit die Bildung von N-Alkylamid zu erklären, weil dann die bekanntlich sehr träge Amidbildung nach Formel (1) geschwindigkeitsbestimmend wäre.

Noch schwieriger wird es, den Einfluß des Eisens zu erklären. Eisen allein ist ein schlechter Katalysator für die Oxosynthese (3). Andererseits stört es aber diese Reaktion auch nicht, denn für technische Oxo-Anlagen verwendet man einfachen Stahl als Konstruktionsmaterial. Wenn aber weder die Oxo-Reaktion (3) noch die N-Alkylamidbildung durch Eisen gehemmt werden, dann ist nicht zu verstehen, warum in Gegenwart von Fe die Amidbildung zurückgedrängt und dafür die Aminbildung bevorzugt wird. Außerdem muß man sich fragen, warum dann die Gesamtprodukt-Ausbeuten abfallen. Man muß wohl unter den gegebenen Reaktionsbedingungen dem Fe, in Form einer Carbonyl-Wasserstoff-Verbindung, etwa ähnlich dem von KUTEPOW und KINDLER für die REPPESCHE Alkoholsynthese¹⁸⁾ vermuteten Komplex, eine starke Wasserstoffdonatorwirkung zuschreiben. Damit könnte gebildetes Amid sofort zum Amin durchhydriert (10) werden.

Ob Amide unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen durch Eisencarbonyl zu Aminen hydriert werden, ist noch zu beweisen. Die schlechten Ausbeuten bei Umsetzungen in Gegenwart von Eisen lassen sich damit aber nicht erklären. Wie wir gezeigt haben, wird Cyclohexen unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht hydriert. Es ist auch kaum anzunehmen, daß CO zu Methan hydriert wird. Sonst wäre die Oxosynthese kaum wirtschaftlich durchführbar. Sicherlich spielt auch eine direkte Aminbildung aus CO, H₂ und NH₃ (bzw. Aminen), wie sie von BASCHKIROW und Mitarbeitern¹⁸⁾¹⁹⁾ an Eisenschmelzkontakten beobachtet wurde, eine Rolle.

¹⁸⁾ A. N. BASCHKIROW, J. B. KAGAN, G. A. KLIGER, Vorträge der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Abt. Chemie **109**, 774 (1956) und Berichte der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Abt. Chemie **1958**, 504.

¹⁹⁾ J. B. KAGAN, A. N. BASCHKIROW, G. A. KLIGER u. LUI GUAN-JUI, *Petrolchemie* **4**, Nr. 1, 106 (1964) [russ.].

Die Entstehung von Pyridinbasen aus Propionaldehyd und NH_3 ist seit langem bekannt¹⁶⁾¹⁷⁾²⁰⁾.

3,5-Dimethyl-2-äthylpyridin hatte bereits A. T. LARSON¹⁴⁾ gefunden. Wir konnten bei unseren Versuchen mit Äthylen als Olefinkomponente auch das 3,5-Dimethyl-4-äthylpyridin isolieren. Die Entstehung dieser Basen ist gleichzeitig ein Beweis dafür, daß bei unserer Alkylamidreaktion intermediäre Aldehyde nach der Oxosynthese gebildet werden.

Der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die Genehmigung zur Veröffentlichung und Herrn Prof. Dr. F. RUNGE für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

²⁰⁾ E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. IVA, Amsterdam 1957, S. 493.

Leuna, Kreis Merseburg, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ Versuchsabteilung und Organische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1965.