

132. Arthur Stähler: Einige Umsetzungen mit komprimiertem Ammoniak (Umsetzungen bei höheren Drucken. III).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. März 1914.)

Bekanntlich bietet komprimiertes Ammoniak in gewissen Fällen Vorteile gegenüber alkoholischem und wäßrigem Ammoniak¹⁾. So kommt bei der Darstellung von Aminen aus Halogenverbindungen z. B. die hohe Konzentration überall dort zustatten, wo die Bildung tertiärer und sekundärer Amine gegenüber der primären zurückzudrängen ist. Die Abwesenheit von Hydroxylgruppen im reinen Ammoniak verhindert ferner bei empfindlichen Substanzen die Verseifung der Aminogruppe, wie sie namentlich bei Metallamiden (Siliciumamid usw.) leicht eintritt.

Die vorliegende Arbeit²⁾ beschäftigt sich nun mit dem Verhalten einiger kohlenstoff-haltiger Stoffe gegen hochkomprimiertes Ammoniak.

Die Versuche wurden mit dem bereits in der II. Mitteilung beschriebenen Apparat ausgeführt³⁾. Die Substanzen wurden in einem in den Autoklaven passenden, gläsernen Behälter direkt mit verflüssigtem Ammoniak übergossen und der Apparat schnell verschraubt. Leider wurde das Eisen des Apparates von den meisten Substanzen, namentlich Halogeniden, stark angegriffen, wodurch die Ausbeuten ziemlich stark beeinträchtigt wurden. Erst gegen Ende der Untersuchung gelang nach vielen vergeblichen Bemühungen die Bekämpfung dieses Übelstandes, indem der Autoklav innen auf galvanischem Wege versilbert wurde. Silber war nämlich gegen die meisten, an den studierten Reaktionen beteiligten Substanzen relativ beständig. Die erhaltenen Ausbeuten werden daher bei Verwendung einer versilberten Apparatur in der Regel größer sein.

Tetrachlorkohlenstoff und Ammoniak.

Synthese von Guanidin.

Tetrachlorkohlenstoff ist anscheinend bisher nicht mit Ammoniak umgesetzt worden. In Betracht kommt höchstens eine Arbeit von E. Chablay⁴⁾, der bei der Behandlung von Tetrachlorkohlenstoff mit Natriumammonium etwas Stickstoff sowie Natriumchlorid und -cyanid, jedoch kein Äthylen, Acetylen usw. erhalten hat.

¹⁾ s. z. B. E. Fischer und Dilthey, B. 35, 844 [1902].

²⁾ Ausgeführt im Sommer 1912, also vor Untersuchung I und II.

³⁾ s. B. 47, 580 [1914]. ⁴⁾ C. r. 140, 1262 [1905].

Einige Vorversuche lehrten, daß Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 100° in auf 40 Atm. komprimiertem Ammoniak ziemlich beständig ist. Bei etwas höherer Temperatur und höheren Drucken gelang jedoch eine vollständige Umsetzung. So wurden 150 g Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von etwas Jod und Kupfer bei 140° Ölbad-Temperatur nach 17 Stdn. vollständig umgesetzt. Das Eisen des Apparates war stark angegriffen. Aus der dunkelgrauen Krystallmasse wurde durch Alkohol in einer Ausbeute von 35—40 % Guanidin-chlorhydrat erhalten, das zur Identifizierung in Guanidinnitrat, Nitroguanidin sowie das Pikrat übergeführt wurde. Aus einem kleinen Teil des Tetrachlorkohlenstoffs war bei der Behandlung mit Ammoniak Dicyan oder Cyanwasserstoff gebildet worden, was sich durch Auftreten von Berlinerblau bei der weiteren Behandlung des eisenhaltigen Produkts kundtat.

Äthylchlorid und Ammoniak.

Äthylbromid und -chlorid sind bereits vor längerer Zeit von Hofmann¹⁾ durch alkoholisches Ammoniak umgesetzt worden, wobei vorwiegend Diäthylamin entstand. Merz und Gasiorowski²⁾ haben später aus Alkohol durch Chlorzink-Ammoniak neben Äthylen viel Di- und Triäthylamin erhalten. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Gewinnung von Monoäthylamin aus Äthylchlorid mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak anscheinend schwierig ist. Vincent und Chappuis³⁾ haben dann versucht, aus Äthylchlorid und wasserfreiem Ammoniak bei höheren Drucken eine Umsetzung herbeizuführen. Sie digerierten das Gemisch 2 Stdn. lang bei 70 Atm. und 175°, ohne jedoch die geringste Einwirkung zu beobachten. Bei Gegenwart von Alkohol wurde erst nach einiger Zeit eine partielle Einwirkung beobachtet.

Eine Wiederholung dieser Versuche führte zu dem Ergebnis, daß Chloräthyl sich durch komprimiertes Ammoniak leicht umsetzen läßt unter folgenden Bedingungen:

100 g Äthylchlorid wurden mit 300 g verflüssigtem Ammoniak 12 Stdn. auf ca. 220° erhitzt, wobei der Druck max. 220 Atm.⁴⁾ erreichte. Die Umsetzung war vollständig. Aus der Krystallmasse wurden durch Alkohol 62 g Chlorhydrat extrahiert, woraus die Basen mit Kali in Freiheit gesetzt wurden.

Auf die vollständige Trennung der entstandenen Amine durch Fraktionieren wurde verzichtet. Aus den Mengenverhältnissen der

¹⁾ A. 74, 159. ²⁾ B. 17, 637 [1884]. ³⁾ Bl. 45, 503 [1886].

⁴⁾ Ob und inwieweit die Erhöhung des Druckes über den kritischen Druck des Ammoniaks, wie sie in einigen Fällen durch Steigen der Temperatur eintrat, Vorteile bietet, ist nicht untersucht worden.

einzelnen Fraktionen ist jedoch anzunehmen, daß bei dem angewendeten großen Überschuß an Ammoniak ca. 80 % Monoäthylamin, ca. 15 % Diäthylamin und ca. 5 % Triäthylamin entstanden sind.

Äthylenchlorid und Ammoniak.

Äthylenchlorid und -bromid sind bisher nur mit wäßrigem und alkoholischem Ammoniak umgesetzt worden. Cloëz¹⁾ gewann hierbei höchstens 30 % einer bei 140—145° siedenden Fraktion, während das reine Äthylendiamin bei etwa 120° siedet. Hofmann²⁾ erhielt 1871 bei Verarbeitung von 30 kg Äthylenchlorid salzsaures Äthylendiamin nur in einer Ausbeute von 5 %. Später versuchte Kraut³⁾, Äthylendichlorid mit einem großen Überschuß wäßrigen Ammoniaks umzusetzen und erhielt angeblich theoretische Ausbeuten an Äthylendiamin. Allerdings mußte er, um 42 g Äthylendichlorid umzusetzen, 510 ccm Ammoniak (33 %) anwenden.

Offenbar kann dieser Überschuß an Ammoniak besonders günstig erhalten werden, wenn man das Gas in stark komprimiertem Zustande verwendet. Dies bestätigte sich durch zahlreiche Versuche. Es wurde gefunden, daß sich Äthylendichlorid sehr leicht durch wasserfreies Ammoniak unter höheren Drucken umsetzen läßt, und daß hierbei so gut wie gar kein Diäthylendiamin gebildet wird. Nur bei einem Versuch wurde die Bildung einer geringen Menge dieser Substanz beobachtet. Die Ausbeute betrug trotzdem im Maximum nur etwa 50 %. Zum Teil war dies auf die genannte Angreifbarkeit des Eisens durch das Reaktionsgemisch zurückzuführen. Jedoch auch bei Verwendung des versilberten Autoklaven wurde die Ausbeute an freier Base nicht viel besser, obgleich das gewogene feste Reaktionsprodukt auf ungefähr 90 % der Theorie übereinstimmte. Anscheinend bereitet das völlige Austreiben der Base aus dem Chlorhydrat Schwierigkeit. Als letzteres mit festem Kalium zerlegt wurde, blieb trotz mehrfachen Eindampfens zum Trocknen aus dem Ölbade stets noch ein Teil der Base zurück. Auch Behandlung mit gepulvertem Kalium, mit Kalk, führten zu keinem besseren Ergebnis. Diese Erscheinung erinnert an das analoge Verhalten von Hydrazin, das, wie ich vor einigen Jahren beobachtet habe, durch Kalk ebenfalls auf das innigste festgehalten wird⁴⁾. Es ist leicht möglich, daß, wie dies dort beobachtet worden ist, so auch hier bei der hohen, zum völligen Austreiben der Base erforderlichen Temperatur bereits partielle Zerlegung eingetreten ist. Auf jeden Fall müßte bei einer Wiederholung der Versuche

¹⁾ J. 1853, 468.

²⁾ B. 4, 666 [1871].

³⁾ A. 212, 251 [1882].

⁴⁾ B. 42, 3018 [1909].

diesem Umstande Rechnung getragen werden und vielleicht durch Arbeiten im luftverdünnten Raume der Prozeß erleichtert werden. — Aus dem Hydrat der Base wurde das freie Äthylendiamin durch Erhitzen mit Natrium im Einschlußrohr gewonnen.

Chlor-benzol mit Ammoniak.

Chlorbenzol und Ammoniak setzten sich bei Gegenwart von Jod und Kupfer selbst bei 48 Stunden langem Erhitzen auf mehr als 250° unter 400 Atm. nicht miteinander um.

Brom-benzol und Ammoniak.

Auch hier trat zunächst keine Umsetzung ein. Erst bei Gegenwart von Ammonium- und Aluminiumjodid als Überträger wurde langsame Umsetzung beobachtet. Die Ausbeute betrug indessen nach 40 Stunden nur etwa 4 g gewogenes Anilinsulfat bei angewandten 80 g Brombenzol.

Tetrachlor-äthylen und Ammoniak.

Zur Ausführung dieser Umsetzung wurde eine große Anzahl von Versuchen vorgenommen. Eine glatte Reaktion herbeizuführen, gelang jedoch nicht, obwohl die Substanz vollständig durch das Ammoniak zerlegt wurde. Das Reaktionsprodukt bestand fast nur aus Chlorammonium und anscheinend durch Kohlenstoff geschwärzten Zeretzungsprodukten.

Bei der Behandlung von Perchlor-äthan wurde ebenfalls eine feste schwarze, stark miteinander verbackene Masse erhalten, wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt.

Dichlor-äthylen reagierte nur zu einem sehr geringen Teile mit hochkomprimiertem Ammoniak. Anscheinend wurde hierbei eine kleine Menge Monochlor-acetylen gebildet, denn das herausströmende Gas lieferte mit Silbernitrat-Lösung einen explosiven Niederschlag.

Absoluter Äther und Ammoniak

reagierten bei 270 Atm. und 250° nicht miteinander.

Desgleichen entstand aus Ammoniak und Diäthyl-malonsäure-ester bei 70 Atm. Druck und 150° nicht das gewünschte Amid¹⁾.

Ammoniak und Kohlenoxyd.

Es wurden Versuche angestellt, aus wäßrigem Ammoniak und komprimiertem Kohlenoxyd bei Gegenwart von Eisenbimsstein unter hohem Druck Ammoniumformiat zu gewinnen. Der Erfolg trat jedoch nicht ein. Dagegen wurde die Bildung von Harnstoff und Blau-

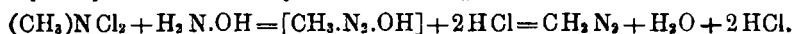
¹⁾ Vergl. E. Fischer u. Dilthey (l. c.).

säure beobachtet¹⁾. Außerdem war eine kleine Menge violettes Berlinerblau gebildet worden, das seine Existenz der Einwirkung des komprimierten Kohlenoxydes auf Eisencyanid verdankte, wobei Ferriferrocarbonylcyanid entstand, das sich als identisch mit dem bereits länger bekannten violetten Berlinerblau von Müller²⁾ erwies.

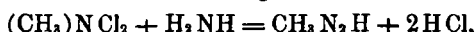
Auch bei dieser Untersuchung standen mir Mittel aus der städtischen Jagor-Stiftung zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke. Bei den Experimenten unterstützte mich vor allem Hr. Dr. Schultze, bei einigen auch Hr. Dr. Kurt, welchen Herren hier gedankt wird.

Anhang. Versuche zur Darstellung von Methyl-diimid.

Nach Bamberger und Renault³⁾ läßt sich Diazomethan aus Hydroxylamin und Methyl-dichlor-amin gewinnen:



Dies veranlaßte mich zu dem Versuche, auf analogem Wege Methyl-dichloramin mit verflüssigtem Ammoniak umzusetzen:



wobei als einfachstes Derivat das bisher nicht bekannte Methyl-diimid entstehen mußte. Mehrere Versuche zeigten auch, daß Methyl-dichloramin (10 g) unter Wärmeentwicklung mit verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur reagierte und völlig zerlegt wurde, und es konnte auch der Nachweis geführt werden, daß hierbei eine Substanz entstand, die ammoniakalische Silberlösung schwach, Fehling'sche Lösung dagegen nicht reduzierte und einen äußerst brennenden Geschmack besaß. Leider traten aber im Laufe der Arbeit verschiedene äußerst heftige Explosionen ein, die erheblichen Materialschaden verursachten. Da beim Destillieren der Reaktionsprodukte stets eine kleine Menge Chlorstickstoff auftrat, so ist vielleicht die Anwesenheit oder Bildung dieses Stoffes an den Explosionen schuld. Die Experimente wurden wegen ihrer Gefährlichkeit aufgeschoben, bis eine explosionssichere Apparatur geschaffen sein wird. Mit ätherischem Ammoniak verlief die Reaktion wesentlich träger.

¹⁾ Vergl. hierzu Mitteilung II, B. 47, 586 [1914].

²⁾ C. r. 104, 992. ³⁾ B. 28, 1682 [1895].