

Die Möglichkeiten für fehlerhafte Stellen in einem Cellulosemolekül sind natürlich mit den vorstehend geschilderten Esterbindungen in der Kette noch nicht erschöpft. Bei einem so kompliziert gebauten Molekül wie dem der Cellulose können solche fehlerhaften Stellen in der verschiedensten Weise auftreten und verschiedenartigste Reaktionsmöglichkeiten hervorrufen. Es wird die zukünftige Aufgabe sein, durch genaue wissenschaftliche Untersuchung der Cellulose nach verschiedener Vorbehandlung einen möglichst genauen Einblick in den Bau solcher fehlerhaften Stellen zu gewinnen.

Das Eindringen in diese Fragen wird dadurch erleichtert, daß gerade auf dem Gebiete der Cellulose die Beziehungen zwischen Viscosität ihrer Lösungen und der Kettenlänge ihrer Fadenmoleküle eine Klärung gefunden haben.

289. Terje Enkvist: Organische Katalysatoren für die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid, II. Mitteil.: Katalysatoren mit alcoholischem Hydroxyl als aktive Gruppe (Versuche von Hellä Merikoski und Paavo Tikkanen)*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsinki (Helsingfors), Finnland.]

(Eingegangen am 9. August 1939.)

Bei der technischen Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak in Gegenwart von Alkalien werden einfache Alkohole wie Methanol, Äthanol und Butanol als Katalysatoren verwendet¹⁾. Mit Rücksicht darauf wurden bei der vorliegenden Arbeit kompliziertere Substanzen mit alcoholischem Hydroxyl auf ihre katalytische Fähigkeit zur Spaltung von Formamid in Kohlenoxyd und Ammoniak geprüft, und zwar in der Hoffnung, auf diesem Wege durch Aktivierung nach Langenbeck neue, auch für die Synthese von Formamid wirksame Katalysatoren zu finden.

Die verwendete Methodik war dieselbe, die früher*) angegeben wurde. Jedoch wurde die Messung des Kohlenoxyds jetzt durch titrimetrische Bestimmung des entwickelten, im Kohlendioxidstrom als Ammoniumcarbammat wegsublimirenden Ammoniaks ergänzt. Hierbei wurde das Ammoniak in einem hinter das Reaktionsgefäß geschalteten Blasenähler in Salzsäure aufgefangen (Rücktitrierung mit Natronlauge, Indikator: Alizarinsulfonsaures Natrium).

Die Versuchsergebnisse werden im folgenden tabellarisch dargestellt.

Formamid: stets 0.20 ccm, 2-mal im Vak. destilliert, Schnp. +2.1°. Natriumcarbonat: Kahlbaum, zur Analyse, bei etwa 210° entwässert. Schmelzpunkte: Roths Apparat.

*) I. Mitteil. B. 72, 878 [1939]; vergl. auch Finska Kemistsamfundets Meddelanden 48, 58 [1939] (in deutscher Sprache).

¹⁾ Roeßler u. Haßbacher, Chemical Co, Amer. Pat. 1787483 (C. 1931 I 1825); Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., Amer. Pat. 1567312 (C. 1926 II, 3005); Bergwerksverb. zur Verwert. v. Schutzrechten d. Kohlentechnik. Dtsch. Reichs-Pat. 674149 (C. 1939 I, 5044).

Katalysatoren mit einem alkoholischen Hydroxyl.

Tafel 1.

Temp. kor.	Strömungs- geschwindig- keit des CO ₂ , ccm/Min.	Zusätze von organischer Substanz, stets 0.001 Mol	von Na ₂ CO ₃ , 0.001 Äquivalente	ccm CO bei 20° und 760 mm in der ersten halben Stde.	NH ₃ , 0.001 Mol
140°	5	—	—	0.05	0.06
100°	5	—	0.50	0.05	0.01
120°	5	—	0.50	0.05	0.11
140°	5	—	0.50	0.3; 0.15	0.28; 0.20
160°	5	—	0.50	1.75	0.55
140°	5	Natriummethylat	—	1.9	—
140°	1.2	Benzylalkohol	0.50	1.25	—
140°	5	Zimtalkohol	0.50	1.1	0.29
140°	5	Cholin	0.50	2.2	0.22
140°	5	Cholinchlorid reinst med.	1.50	2.4	0.28
140°	5	glykolsaur. Natrium, bei 180° in CO ₂ - Strom entwässert	0.50	1.6	0.17
140°	5	glykolsaures Äthyl, Sdp. 158—160°	0.50	9.0; 8.0	0.0; 0.0
140°	5	Glykolsäureamid, Schmp. 108—112°	0.50	6.75	0.47
140°	5	Glykolsäureanilid, Schmp. 92°	0.50	16.0; 13.3	0.71; 0.64
120°	5	„	0.50	1.9	0.25
140°	5	Glykolsäure- α -naph- thylamid, Schmp. 127—128° ²⁾	0.50	16.05	0.55
140°	5	Glykolsäure- β -naph- thylamid, Schmp. 138—140° ²⁾	0.50	16.15	0.67
140°	5	Glykolsäuretoluidid, Schmp. 140—141°	0.50	14.7	0.82
140°	5	3-Glykolylamino- 1-nitro-benzol (s. u.)	0.50	6.15; 7.45	0.21; 0.29

Gasmengen <0.5 ccm, d. h. keine oder nur sehr schwache Wirkung, wurden bei Versuchen mit folgenden Substanzen (0.001 Mol) in Gegenwart von 0.001 oder 0.0005 Äquivalenten Na₂CO₃ bei 140° erhalten: *n*-Undecylalkohol, sek. Oktylalkohol, β -Phenyläthylalkohol, Triphenylcarbinol, Cyclohexanol, Hexahydrobenzylalkohol, Benzoylcarbinol (Schmp. 85—86.5°), Furoin, β -Diäthylamido-*n*-propylalkohol, γ -Chlor-propylen-glykol- α -phenyläther und — zum Vergleich mit Glykolsäureanilid — Acetanilid sowie mit folgenden unter den Versuchsbedingungen flüchtigen Substanzen: Äthyl-, Isoamyl-, Allyl- und Pinakolinalkohol. In Abwesenheit von Na₂CO₃ wurden mit negativem Ergebnis (CO-Menge <0.20 ccm) geprüft: Cyclohexanol, Triphenylcarbinol und 3-Oxy-campher.

Das oben angegebene 3-Glykolylamino-1-nitro-benzol scheint bisher nicht dargestellt worden zu sein. Darstellung (vergl. die isomere *para*-Verbindung³⁾): Äqui-

²⁾ Bischoff u. Walden, A. 279, 67—68 [1894].

³⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 510451 (C. 1931 I, 1516).

valente Mengen Glykolsäure und *m*-Nitroanilin werden 3 Stdn. auf 140° erwärmt. Einmal aus heißem Wasser und 2-mal aus Alkohol umkrystallisieren, trocknen in Vak. über Chlorcalcium. Schmp. 183—184°. Analyse (A. Schoeller):

5.478 mg Sbst.: 9.880 mg CO₂, 2.100 mg H₂O. — 2.824 mg Sbst.: 0.353 ccm N₂ (23.5°, 754 mm).

C₈H₈O₄N₂. Ber. C 48.96, H 4.11, N 14.28. Gef. C 49.19, H 4.29, N 14.27.

Gasanalyse: 13.9 ccm beim Versuch mit Glykolsäureanilid entwickeltes Gas: 13.65 ccm in CO-Absorptionsreagens (CuCl-NH₄Cl-NH₃) lösliches.

Katalysatoren mit zwei alkoholischen Hydroxylen.

Tafel 2. Temperatur 140° korr. Strömungsgeschw. des CO₂ 5 ccm/Min.

Zusätze	von Na ₂ CO ₃ , 0.001 Äquivalente	ccm CO bei 20° und 760 mm in der ersten halben Stde.	NH ₃ , 0.001 Mol
Äthylenglykol, Sdp. 195°, 0.001 Mol ...	0.50	5.0	0.31
„ 0.0005 Mol	0.50	2.9	0.25
Propylenglykol, 0.001 Mol	0.50	3.4; 2.15	0.61; 0.50
„ 0.0005 Mol	0.50	1.6	0.30
Thiodiglykol, 0.0005 Mol	0.50	2.4	0.40
Glycerinmono- α -äthyläther, 0.001 Mol ..	0.50	5.8	0.46
Glycerinmono- α -phenyläther, 0.001 Mol..	0.50	5.5	0.46
Diäthanolamin, 0.001 Mol	1.00	10.0	—

Gasungen <0.4 ccm ergaben Pinakon, wasserfrei (Schmp. 35—38°) sowie glycerinmonophosphorsaures Natrium.

Einfluß der Reaktionsbedingungen und Mechanismus der Katalyse.

Der Einfluß verschiedener Mengen Natriumcarbonat auf die katalytische Wirkung von Glykolsäureanilid, Mannit und Saccharose wurde bei 120° und 140° durch länger dauernde Versuche untersucht. Da hierbei alle drei organische Katalysatoren untereinander ganz ähnliche Erscheinungen zeigten, werden in der Tafel 4 nur die Versuche mit Saccharose näher angeführt.

Gasanalyse: 21.8 ccm mit 0.00033 Mol Saccharose bei 140° entwickeltes Gas: 21.5 ccm in CO-Absorptionsreagens lösliches.

Die Ammoniakwerte sind offenbar zufälligen Einflüssen viel mehr unterworfen als die entsprechenden Kohlenoxydwerte. Besonders wenn größere Mengen von Kohlenoxyd und Ammoniak entwickelt werden, z. B. bei den länger dauernden Versuchen mit Saccharose (0.00033 Mol, Tafel 4) bei 140°, kann man ein gewisses Nachhinken der Ammoniakwerte beobachten, das wohl auf allzulängsames Heraussublimieren des Ammoniumcarbonats aus dem Reaktionsgefäß beruht. Die erhaltenen Ammoniakmengen sind im allgemeinen, wenn man die Quantitäten der Blindversuche (Tafel 1) abzieht, der Größenordnung nach den Kohlenoxydmengen äquivalent.

Einfluß der Menge des Natriumcarbonats: Ohne Natriumcarbonat ist in keinem Falle eine nachweisbare katalytische Wirkung des alkoholischen Hydroxyls auf die Kohlenoxyd-Abspaltung erzielt worden. Mit steigenden Mengen Soda wird die Kohlenoxyd-Entwicklung in der ersten halben Stunde gesteigert bis sie ihr Maximum bei etwa 0.50 Äqui-

Katalysatoren mit drei oder mehreren alkoholischen Hydroxylen.

Tafel 3.

Die Molbrüche haben als Nenner die Zahl der alkohol. Hydroxyle, geben also Äquival. an.

Temp., korr.	Ströms- geschw. des CO ₂ ccm/Min.	Zusätze von organ. Substanz	von Na ₂ CO ₃ , 0.001 Äquival.	ccm CO bei 20° und 760 mm in der ersten halben Stde.	NH ₃ , 0.001 Mol
140°	5	Glycerin, frisch im Vak. dest., 0.001 Mol/3	0.50	6.2	0.62
140°	1.2	Glycerin, (,), 0.001 Mol/3	0.50	4.5; 5.7	—
160°	5	„ , (,), 0.003 Mol/3	1.00	82.6; 90.7	—
140°	5	„ , (,), 0.003 Mol/3	1.00	18.6	—
100°	5	„ , (,), 0.003 Mol/3	1.00	0.1	—
140°	5	Erythrit, Schmp. 120°, 0.001 Mol/4	0.50	6.5; 5.9	0.47; 0.42
140°	5	Erythrit, Schmp. 120°, 0.002 Mol/4	0.50	10.3	0.63
140°	5	Pentaerythrit, Schmp. 242°, 0.001 Mol/4	0.50	6.3; 6.9	0.62; 0.71
140°	5	Quercit, Schmp. 227—228° 0.001 Mol/5	0.50	6.0	0.54
140°	5	<i>d</i> -Mannit, Schmp. 166°, 0.001 Mol/6	0.50	5.7	0.64
140°	5	„ , „ 166°, 0.003 Mol/6	0.50	17.3; 15.4	0.40
140°	1.2	„ , „ 166°, 0.001 Mol/6	0.10	0.3; 0.2	—
140°	1.2	„ , „ 166°, 0.001 Mol/6	0.125	1.8	—
140°	1.2	„ , „ 166°, 0.001 Mol/6	0.25	4.7	—
140°	1.2	„ , „ 166°, 0.001 Mol/6	0.50	5.7; 6.6; 7.0	—
140°	1.2	„ , „ 166°, 0.001 Mol/6	1.00	6.5	—
140°	5	Dulcit, Schmp. 185—186°, 0.003 Mol/6	0.50	13.9	0.98
140°	5	Sorbit, 0.003 Mol/6	0.50	11.3	0.80
140°	5	Inosit, nicht spaltbar, wasserfrei, Schmp. 220 bis 223°, 0.003 Mol/6	0.50	19.7	0.74
140°	5	Inosit wie ob., 0.001 Mol/6	0.50	7.2	0.67
140°	5	Triäthanolamin, techn., 0.003 Mol/3	1.00	19.2	—
140°	5	α -Methyl- <i>d</i> -glucosid, Schmp. 165—166°, 0.004 Mol/4	0.50	19.2	0.58
120°	5	α -Methyl- <i>d</i> -glucosid wie oben, 0.004 Mol/4	0.50	0.1	0.19
140°	1.2	Helicin, Schmp. 175°, 0.004 Mol/4	0.50	2.0	—
140°	1.2	Amygdalin, Schmp. 200 bis 202°, 0.0023 Mol/7	1.50	3.8	—
140°	1.2	Salicin, Schmp. 200°, 0.0025 Mol/5	0.50	21.9	—
140°	5	Saccharose, 0.001 Mol/8	0.50	14.1; 12.2; 13.1	0.56; 0.87

Gas mengen < 0.3 ccm ergaben Versuche bei 140° mit 0.00033 bis 0.001 Mol folgender Substanzen in Gegenwart von 0.0005 oder 0.001 Äquivalenten Natriumcarbonat: Glucose, Glucosaminhydrochlorid, Fructose, Galaktose, Lactose, Maltose, Stärke (162 mg), Cellulose (Watte, gereinigt, 54 mg), sowie in Abwesenheit von Natriumcarbonat: *d*-Mannit, Saccharose.

valenten Natriumcarbonat pro Äquivalent organischen Katalysators erreicht (Versuche mit Saccharose, Tafel 4, bzw. *d*-Mannit, Tafel 3). Wenn nur 0.50 Äquivalente Natriumcarbonat verwendet werden, nimmt aber die Kohlenoxyd-Entwicklung bei 140° in den späteren Stadien der Reaktion rasch ab; bei 120° nimmt sie dagegen etwas zu. Wenn mehr Natrium-

Tafel 4.

Temperatur, korr.	Strömgeschw. des CO ₂ , ccm/Min.	Zusätze von organ. Substanz	von Na ₂ CO ₃ , 0.001 Äquival.	ccm CO bei 20° u. 760 mm in d. ersten halben Stde.	NH ₃ , 0.001 Mol	pH nach dem Versuch, nach Verdünnen mit 5 ccm H ₂ O
140°	5	Saccharose, 0.000125 Mol	0.25	7.9; 8.5	0.31; 0.59	8.4
140°	1.2	„ , 0.000125 Mol	0.50	8.6	—	—
140°	5	„ , 0.000125 Mol	0.50	14.1; 12.2 13.1	0.56; 0.87	—
140°	5	Fortsetzung des obig. Versuchs: 2. hlb. Stde.	„	9.4; 11.6	0.58; 0.53	8.5
140°	5	3. halbe Stde.	„	6.5	0.41	—
140°	5	4. halbe Stde.	„	5.4	0.22	—
140°	5	nach Zus. v. weit. 0.50 Äquival. Na ₂ CO ₃ , 5. halbe Stde.	Insges. 1.00	10.7	0.60	—
140°	5	6. halbe Stde.	„	4.5	0.37	—
140°	5	Sacchar., 0.000125 Mol	1.00	10.4; 12.4	1.02; 0.48	—
140°	5	Forts. d. ob. Versuchs: 2. halbe Stde.	„	8.7; 11.7	0.55; 0.56	7.5
140°	5	3. halbe Stde.	„	10.0	0.50	—
140°	5	Sacchar., 0.00033 Mol	0.50	25.6	0.49	—
140°	5	Forts. d. ob. Versuchs: 2. halbe Stde.	„	15.3	0.67	—
140°	5	3. halbe Stde.	„	8.6	1.06	—
120°	5	Sacchar., 0.00033 Mol	0.50	2.6	0.49	—
120°	5	Forts. d. ob. Versuchs: 2. halbe Stde.	„	3.5	0.26	—
140°	5	3. halbe Stde.	„	17.7	0.32	—
140°	5	4. halbe Stde.	„	9.2	0.78	—
100°	5	Sacchar., 0.00033 Mol	0.50	0.1	0.15	—
100°	5	Forts. d. ob. Versuchs: 2. halbe Stde.	„	0.1	0.10	—
160°	5	Sacchar., 0.000125 Mol	0.50	55.7	>2.08	—
140°	5	Sacchar., 0.000125 Mol u. H ₂ O, 0.001 Mol	0.50	1.3	0.48	—
140°	5	Glycerindiformin, 0.001 Mol	0.50	36.1	0.28	—
140°	5	Glycerindiformin, 0.00229 Mol, ohne Formamid	0.50	90.3	—	—
140°	5	Glycerindiformin, 0.0005 Mol u. Acetamid 0.207 g, ohne Formamid	0.50	3.6	0.03	—

carbonat, z. B. 1.00 Äquivalent, verwendet wird, sinkt die Geschwindigkeit in den späteren Stadien der Reaktion viel weniger; eine schon langsam gewordene Kohlenoxyd-Entwicklung kann durch Zusatz von mehr Soda wiederbelebt werden (Tafel 4).

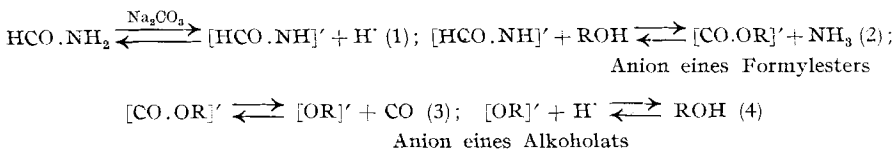
Menge des organischen Katalysators: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei im übrigen gleichen Bedingungen der Menge des organischen Katalysators etwa proportional (Versuche mit Äthylen- und Propylenglykol, Tafel 2, Glycerin, *d*-Mannit und Inosit, Tafel 3, sowie mit Saccharose, Tafel 4).

Hemmung durch Wasser: Der Versuch mit Saccharose (Tafel 4) zeigt, daß Wasser schon in kleiner Menge die Katalyse fast vollständig lähmt.

Die Strömungsgeschwindigkeit des CO₂-Stromes wirkt, nach den Versuchen mit Glycerin (Tafel 3) sowie mit *d*-Mannit und Saccharose (Tafel 3 bzw. 4) zu urteilen, verhältnismäßig wenig auf die Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-Entwicklung ein.

Temperatur: Aus den Versuchen mit Glycerin, α -Methyl-*d*-glucosid und Saccharose bei verschiedenen Temperaturen (Tafel 3 und 4) bekommt man den Eindruck, daß etwa bei 120° eine Temperaturschwelle besteht, unterhalb deren überhaupt keine Reaktion eintritt. Zwischen 140—160° scheint dagegen die bekannte van't Hoff'sche Regel (10° Temperatursteigerung: 2—3 mal größere Reaktionsgeschwindigkeit) zu gelten.

Mechanismus der Katalyse: Der Umstand, daß die Katalyse nur in Gegenwart von Natriumcarbonat wirksam ist, macht es wahrscheinlich, daß die Reaktion über organische Anionen verläuft. Vorläufig sei folgendes Schema des Reaktionsmechanismus aufgestellt:



Dieses Schema stützt sich u. a. auf folgenden Tatsachen: Stufe 1: Formamid bildet eine Natriumverbindung HCO.NHNa⁴⁾. — Stufe 3: Alkalimetallverbindungen von Estern sind schon von früher bekannt, und Ameisensäure-äthylester reagiert mit Alkalimetall, wenn auch unter weitgehender Kondensation⁵⁾. — Die Kohlenoxyd-Abspaltung aus in Acetamid gelöstem Glycerindiformin ist in Gegenwart von Soda (Tafel 4) von derselben Größenordnung wie die Kohlenoxyd-Entwicklung beim Versuch mit Glycerin in der entsprechenden Konzentration in Formamid in Gegenwart von Soda (Tafel 3). — Glycerindiformin, das in Abwesenheit von Alkali so beständig ist, daß es zur Reinigung vor dem Versuch mit Sdp.₁₈ 151—153° destilliert werden konnte, spaltet in Gegenwart von Soda in 1/2 Sde. etwa 80% der theoretischen Menge Kohlenoxyd ab, wobei pro Äquivalent Natriumcarbonat etwa 7 1/2 Mol. Gas sich entwickeln (Tafel 4). Dieses ist wohl als ein Nachweis der Existenz eines besonders zersetzlichen Anions des Glycerindiformins zu deuten.

Die Ursache der oben angeführten hemmenden Wirkung des Wassers ist wohl auf die Hydrolyse der als Zwischenstoffe auftretenden Natriumverbindungen zurückzuführen. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit,

⁴⁾ Titherley, Journ. chem. Soc. London **71**, 466 [1897].

⁵⁾ Scheibler u. Voß, B. **53**, 390 [1920].

wenn nur ungenügende Mengen Natriumcarbonat zugegen sind, beruht vermutlich darauf, daß während der Erwärmung durch irgendeine Nebenreaktion Wasser gebildet wird. Wenn genügend Natriumcarbonat vorhanden ist, bindet dieses das Wasser wie ein Trockenmittel. Eine Annahme, daß die Soda während der Reaktion als Natriumformiat beseitigt würde, ist weniger wahrscheinlich, weil dann zur Hydrolyse recht beträchtliche Wassermengen erforderlich wären.

Die beobachtete Temperaturschwelle der Katalyse ist wohl so zu deuten, daß die Stufe 3 die langsamste Stufe der Reaktion ist und daß das Ester-Anion eine bestimmte Mindest-Temperatur der Zersetzung besitzt.

Zusammenfassung.

Substanzen mit primären (Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$!) oder — und zwar mit ebenso guter Wirkung — mit sekundären (Inosit, Quercit) alkoholischen Hydroxylen vermögen, jedoch nur in Gegenwart von Alkali, die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Formamid katalysieren, während bei tertiären Alkoholen (Triphenylcarbinol, Pinakon) auch in Gegenwart von Alkali keine katalytische Wirkung der genannten Art beobachtet worden ist. Gewöhnliche aliphatische (*n*-Undecylalkohol, sek. Oktylalkohol) oder alicyclische (Cyclohexanol) einwertige Alkohole katalysieren nicht. Bei folgenden Substituenten ist schwache aktivierende Wirkung beobachtet worden: aromatische Ringe in gewissen Verbindungen (Zimt- und Benzylalkohol), Aminostickstoff (Diäthanolamin, Triäthanolamin, Cholin, Cholinchlorid) sowie Carboxyl als Natriumsalz (glykolsaures Natrium). Stärker aktivierend wirken Carbäthoxyl und Säureamidgruppe sowie besonders stark Säureanilid- und ähnliche (toluidid-, naphthylamid-) Gruppen (Glykolsäurederivate). Mehrere alkoholische Hydroxyle in demselben Molekül wirken aktivierend aufeinander, weniger bei zweiwertigen (Glykol und Derivate, Tafel 2), stärker bei 3- bis 6-wertigen Alkoholen wie Glycerin, Erythrit, Quercit, Pentaerythrit, Mannit, Dulcitol, Sorbit, Inosit, die alle pro Hydroxyl etwa gleich stark katalysieren (Tafel 3). Stark hemmend wirkt die Aldehyd- und wohl auch die Ketogruppe: keine katalytische Wirkung bei Glucose, Fructose, Galaktose, Lactose und Maltose, nur schwache bei Helicin. Diese Hemmung beruht vielleicht auf Reaktion des Formamids nach Leuckart⁶⁾. — Äthersauerstoff, einschließlich Brückensauerstoff in Glykosiden und Disacchariden, scheint indifferent oder aktivierend zu wirken: vergl. Propylenglykol und Glycerinmono- α -äthyl und -phenyläther (Tafel 2); starke katalytische Wirkung bei α -Methyl-*d*-glucosid und Salicin sowie besonders bei Saccharose (Tafel 3).

Einfluß der Reaktionsbedingungen und Mechanismus der Katalyse, s. Seite 1719 usw.

Vorläufig sei weiter mitgeteilt, daß gewöhnliches Phenol (0.001 Mol) und noch stärker Pyrogallol (0.00033 Mol) in Gegenwart von Natriumcarbonat (0.0005 Äquivalente) und Formamid (0.20 ccm) bei 140° eine kräftige Gasentwicklung erzeugen (12.6 bzw. 37.2 ccm in 30 Min.). — Es ist wahrscheinlich, daß z. B. Saccharose sowie Phenole in Gegenwart von Alkali bei der technischen Darstellung des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak als Katalysatoren vorteilhaft verwendet werden können. Diese Umstände werden bei der Fortsetzung der Arbeit näher untersucht.

⁶⁾ B. 18, 2341 [1885]; Ingersoll u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1808 [1936].