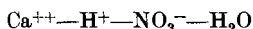


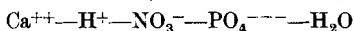
RÉSUMÉ.

1° Le diagramme de solubilité du système ternaire



est établi pour la température de 0°. A cette température, les phases solides stables sont: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre. Le sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ ne peut donner que des solutions saturées métastables.

2° Les résultats de 71 essais de solubilité ont permis de construire le diagramme de solubilité, à 0°, du système quaternaire



pour les régions dans lesquelles apparaissent des sels facilement solubles, soit le phosphate monocalcique et les nitrates de calcium tétrahydraté, dihydraté et anhydre.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne.

275. Über die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf aliphatische Amine

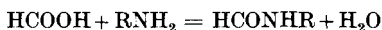
von H. Winteler †¹⁾, A. Bieler und A. Guyer.

(26. X. 54.)

Analog der Synthese von Formamid aus Ameisensäureestern und Ammoniak werden Mono- und Dialkylformamide durch Umsetzung von Ameisensäureestern mit aliphatischen Mono- und Diaminen erhalten²⁾:



An Stelle der Ameisensäureester können auch die Säurechloride oder die Säureanhydride verwendet werden³⁾. Bei der Umsetzung freier Ameisensäure mit aliphatischen Aminen wird neben den Alkylformamiden auch Wasser gebildet:



Es stellt sich dabei ein Gleichgewicht ein, das sich durch Anwendung eines Überschusses an Ameisensäure stark auf die Seite des Alkylformamids verschieben lässt⁴⁾.

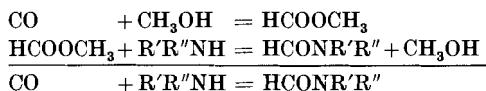
¹⁾ *Heinrich Winteler* ist vor dem Abschluss seiner Promotionsarbeit am 23. August 1953 gestorben.

²⁾ *A. Mailhe*, C. r. **176**, 1159 (1923).

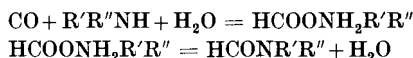
³⁾ *G. F. D'Alelio & E. E. Reid*, Am. Soc. **59**, 109 (1937).

⁴⁾ *J. A. Mitchell & E. E. Reid*, Am. Soc. **53**, 1879 (1931).

Wir haben nun versucht, die Synthese von Alkylformamiden aus Kohlenmonoxyd und aliphatischen Aminen mit einem in Alkohol gelösten Alkalialkoholat als Katalysator durchzuführen, wobei der als Zwischenprodukt gebildete Ameisensäureester nicht isoliert wird. Bei Anwendung von Methylalkohol und von Natriummethylat als Katalysator ist folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:

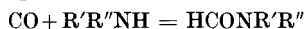


Wenn der Alkohol ganz oder teilweise durch Wasser ersetzt wird, entstehen neben den alkylierten Formamiden auch alkylsubstituierte Ammoniumformiate, die mit den ersteren in einem Gleichgewicht stehen:



Es wird also in diesem Falle eine wässrige Lösung von alkylierten Formamiden und Ammoniumformiaten entstehen.

Die direkte Synthese der alkylierten Formamide aus Kohlenmonoxyd und aliphatischen Aminen ohne Anwendung von Wasser oder organischen Lösungsmitteln:



ist mit Verwendung geeigneter Katalysatoren ebenfalls versucht worden.

Die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf aliphatische Amine in alkoholischer Lösung. Mono- und Dimethylamin wie auch die Äthylamine konnten durch Einwirkung von Kohlenmonoxyd bei einer Temperatur von 20 bis 100° unter Druck in Gegenwart von Alkoholen und Alkalialkoholaten bei genügend langer Reaktionsdauer vollständig zu den Mono- und Dialkylformamiden umgesetzt werden. Bei Verwendung von Natriumformiat statt Natriumalkoholat trat keine Reaktion ein.

In weiteren Versuchen zur Ermittlung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf aliphatische Amine von verschiedener Kettenlänge wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die erste Teilreaktion, d. h. die Bildung des Ameisensäureesters, geschwindigkeitsbestimmend sei, während die Umsetzung des Esters mit dem Amin augenblicklich erfolgt. Die Esterbildung durch Anlagerung von Kohlenmonoxyd an niedrigmolekulare Alkohole (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol) vollzog sich für alle diese Verbindungen in annähernd derselben Zeitdauer. Auch mit höhermolekularen Alkoholen (n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Lauryl- und n-Cetylalkohol) verlief die Esterbildung mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten.

Bei gleichen Versuchsbedingungen, insbesondere konstantem Verhältnis zwischen Gasphase und flüssiger Phase, ist somit die

Reaktionsgeschwindigkeit für alle Alkohole nahezu dieselbe. Die Gegenwart von Wasser verlangsamt oder verhindert die Reaktion infolge Einwirkung auf das Alkalialkoholat. Eine Verlangsamung erfolgt auch bei Zusatz von Lösungsmitteln, wie Äthyläther oder Dioxan, wegen Verminderung der Löslichkeit des Alkoholats.

Die Anlagerung von Kohlenmonoxyd an Alkohole ist an die Anwesenheit von Alkoholat-Ionen gebunden. Ausser dem Alkoholat des Natriums eignen sich für die Reaktion auch jene der übrigen Alkalimetalle. Versuche mit Lithiumalkoholat ergaben im Vergleich zu solchen mit Natriumalkoholat keine wesentlichen Unterschiede in der Wirksamkeit. Die Alkoholate der Erdalkalimetalle, so das Calciumalkoholat, ermöglichen ebenfalls die Anlagerung von Kohlenmonoxyd an Alkohole. In Gegenwart von aliphatischen Aminen wird jedoch die Löslichkeit des Calciumalkoholates so stark vermindert, dass keine Reaktion mehr eintritt.

Da die Esterbildung durch Anlagerung von Kohlenmonoxyd an Alkohole auf der Wirkung von Alkoholat-Ionen beruht, ist die Gegenwart einer bestimmten Menge eines Alkohols als Lösungsmittel notwendig. Diese Menge kann relativ gering sein, doch wurde bei einem Verhältnis von mehr als 20 Teilen Alkylamin auf 1 Teil Alkohol keine vollständige Umsetzung zu Alkylformamiden mehr erzielt. Mit festem Alkalialkoholat kann bei Abwesenheit von Alkohol keine Reaktion von Kohlenmonoxyd mit aliphatischen Aminen erreicht werden.

Die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf aliphatische Amine in wässriger Lösung. Die leicht vor sich gehende Anlagerung von Kohlenmonoxyd an die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle unter Bildung von Formiaten kann auch an Ammoniak in wässriger Lösung durchgeführt werden. Infolge der Lage des Gleichgewichtes kann bei dieser Reaktion jedoch nicht bei höheren Temperaturen gearbeitet werden, während bei niedrigeren Temperaturen, auch bei Anwendung von Katalysatoren und hohen Kohlenmonoxyddrucken, die Umsetzung nur sehr langsam und unvollständig verläuft. Die gegenüber Ammoniak höheren Dissoziationskonstanten der aliphatischen Amine lassen erwarten, dass die Anlagerung von Kohlenmonoxyd an die letzteren relativ leicht verlaufe.

Eine Reihe von Versuchen mit Dimethylamin in 30-proz. wässriger Lösung zeigte, dass bei geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen eine nahezu vollständige Umsetzung mit Kohlenmonoxyd erfolgt. Die miteinander in einem Gleichgewicht stehenden Reaktionsprodukte, Dimethylformamid und Dimethylammoniumformiat, sind gemeinsam bestimmt und als Dimethylformamid berechnet worden.

Die Umsetzung von Kohlenmonoxyd mit Dimethylamin in wässriger Lösung steigt also innerhalb eines kleinen Temperatur-

intervalls rasch an. Die Höhe des Kohlenmonoxyddruckes hat daher nur bei niedrigen Temperaturen einen wesentlichen Einfluss, während sich Drucksteigerungen bei 120–200° nur wenig auswirken.

Temperatur °C	Druck at	Umgesetztes Dimethylamin %	Temperatur °C	Druck at	Umgesetztes Dimethylamin %
60	250	6,5	120	150	78,0
60	400	9,4	120	250	85,5
100	150	38,4	120	400	88,0
100	250	50,2	200	50	85,2
100	400	58,0	200	150	95,6
			200	250	96,4

Von den neben den Alkylformamiden entstehenden Alkylammoniumsalzen sind nur diejenigen von höhermolekularen Carbonsäuren dargestellt worden. Die entsprechenden Salze der niedermolekularen Carbonsäuren sind unbeständig und gehen unter Wasserabspaltung leicht in die alkylierten Säureamide über.

Die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf aliphatische Amine in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Analog der Anlagerung von Kohlenmonoxyd an aliphatische Alkohole unter Verwendung von Alkalialkoholaten als Katalysatoren darf erwartet werden, dass Kohlenmonoxyd sich unter geeigneten Bedingungen auch an Alkylamine direkt anlagere. Als Katalysatoren kommen dabei die Alkylamide der Alkalimetalle in Betracht. Diese nicht direkt durch Einwirkung von Alkalimetallen auf aliphatische Amine erhältlichen Alkylamide können auf dem Wege über alkaliorganische Verbindungen hergestellt werden. Von diesen erwiesen sich lithiumorganische Verbindungen, welche ähnlich den magnesiumorganischen Verbindungen einfach herzustellen sind, als geeignet. Sie reagieren mit aliphatischen Aminen unter Bildung der entsprechenden Lithiumamide, welche die Anlagerung von Kohlenmonoxyd an aliphatische Amine beschleunigen.

Phenyllithium¹⁾ und Butyllithium²⁾ wurden in ätherischer Lösung mit Diäthylamin zu Lithiumdiäthylamid umgesetzt. Durch Einwirkung von Kohlenmonoxyd bei 150–210° und einem Druck von 200 at konnte dann die Hauptmenge des Diäthylamins in Diäthylformamid übergeführt werden:

Katalysator	Phenyllithium			Butyllithium
Temperatur °C	150	190	210	150
Umsetzung zu HCON(C ₂ H ₅) ₂ , %	70,6	51,4	25,8	35,0

¹⁾ G. Wittig, *Angew. Ch.* **53**, 241 (1940).

²⁾ H. Gilman, E. A. Zoellner & W. M. Selby, *Am. Soc.* **55**, 1252 (1933).

Die Reaktion tritt bei ungefähr 140 bis 150° ein; bei höheren Temperaturen nimmt der Umsetzungsgrad rasch ab. Bei Verwendung eines Lithiumaryls konnte gegenüber Lithiumalkyl eine bedeutend höhere Umsetzung erzielt werden.

Experimenteller Teil.

Herstellung der Alkali- und Erdalkalialkoholate. Natrium- und Lithiumalkoholat wurden teils in Autoklaven vor Ausführung eines Versuches durch Auflösen der Metalle in einem Alkohol hergestellt, teils als vorher zubereitete Alkoholatlösungen verwendet. Calciumalkoholat, das sich durch Auflösen von Calcium in Alkohol nur sehr langsam bildet, wurde in Lösung zugegeben. Bei der Herstellung der Alkoholatlösungen wurden nur vollständig wasserfreie Alkohole verwendet und auf sorgfältigen Ausschluss von Luftfeuchtigkeit geachtet.

Herstellung von Alkylformamiden aus aliphatischen Aminen in alkoholischer Lösung. In einem Schüttelautoklaven von 100 cm³ Inhalt wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss je 20 cm³ der äthylalkoholischen Lösung eines aliphatischen Amins, dann bestimmte Mengen einer Lösung von Natriumäthylat in Äthylalkohol (1 cm³ entsprach 0,23 g C₂H₅ONa) eingefüllt. Nun wurde Kohlenmonoxyd bis zu einem Druck von 150 at eingepresst und bei 20—100° geschüttelt, bis der Druck konstant blieb. Die vollständige Umsetzung von Methyl-, Äthyl- und Diäthylamin zu den Alkylformamiden war bei 18° in 6—7 Std., bei 100° in 10 Min. vollzogen.

Vergleichende Versuche zur Anlagerung von Kohlenmonoxyd an aliphatische Alkohole. Zu je 1/10 Mol der aliphatischen Alkohole wurde in einem 100-cm³-Autoklaven metallisches Natrium zugesetzt. Dann wurde Kohlenmonoxyd eingepresst, welches sorgfältig von Ölsuren gereinigt und getrocknet worden war, da bereits sehr geringe Mengen Feuchtigkeit die Reaktion beeinflussen. Der Autoklav wurde bei 70° und einem Druck von 150 at geschüttelt. Der Druck wurde durch Nachfüllen von Kohlenmonoxyd annähernd konstant gehalten, bis keine Aufnahme desselben mehr erfolgte. Zeitdauer von Beginn bis Ende der Reaktion:

Methylalkohol	14 Min.	n-Amylalkohol	12 Min.
Äthylalkohol	15 Min.	n-Hexylalkohol	40 Min.
n-Propylalkohol	14 Min.	n-Heptylalkohol	90 Min.
n-Butylalkohol	15 Min.		

Die längere Reaktionsdauer bei Hexyl- und Heptylalkohol war die Folge eines hohen Füllungsgrades des Autoklaven. In weiteren Versuchen mit diesen beiden und anderen höhermolekularen Alkoholen wurde bei im übrigen gleichen Bedingungen nur je 1/20 Mol des Alkoholes verwendet:

n-Hexylalkohol	23 Min.	n-Laurylalkohol	20 Min.
n-Heptylalkohol	22,5 Min.	n-Myristylalkohol	20 Min.
n-Octylalkohol	22 Min.	n-Cetylalkohol	20 Min.

Die Geschwindigkeit der Kohlenmonoxydaufnahme ist somit bei konstanten Versuchsbedingungen nur wenig von der Kettenlänge der Alkohole abhängig.

Anlagerung von Kohlenmonoxyd an aliphatische Alkohole mit Calciumalkoholat und Lithiumalkoholat als Katalysatoren. In einem 100-cm³-Autoklaven wurde metallisches Calcium dem Äthylalkohol zugesetzt. Bei 140° und einem Kohlenmonoxyddruck von 150 at erfolgte wegen zu langsamer Auflösung des Calciums keine Reaktion. Bei Zusatz einer Lösung von Calciumalkoholat in Äthylalkohol wurde immer unter 150 at. ein Teil des Alkohols zu Ameisensäure-äthylester umgesetzt:

Temperatur °C	100	120	140	} bei 150 at } Druck
HCOOC ₂ H ₅ , %	36,1	38,5	34,1	

Metallisches Lithium wurde im Autoklaven in Äthylalkohol gelöst. Bei 100° und Kohlenmonoxyddrucken von 80 at und höher wurden folgende Umsetzungen zu Ameisensäure-äthylester erzielt:

Druck at	80	150	250	}	bei 100°
HCOOC ₂ H ₅ , %	69,2	78,3	80,6		

Diäthylamin wurde mit Kohlenmonoxyd in Anwesenheit einer alkoholischen Lösung von Lithiumäthylat bei 100° und einem Druck von 250 at vollständig zu Diäthylformamid umgesetzt.

Einfluss der Alkoholmenge bei der Reaktion von Kohlenmonoxyd mit aliphatischen Aminen. Da die Alkalialkoholate nur in Alkoholen löslich sind, ist zum Ablauf der Reaktion von Kohlenmonoxyd mit aliphatischen Aminen die Gegenwart einer bestimmten Menge Alkohol notwendig. Um die Mindestmenge an Alkohol zu ermitteln, wurde eine Versuchsreihe mit Diäthylamin in Gegenwart von Natriumalkoholat mit wechselnden Mengen Äthylalkohol durchgeführt:

Verhältnis NH(C ₂ H ₅) ₂ /C ₂ H ₅ OH (Gewicht)	4:1	18:1	50:1
HCON(C ₂ H ₅) ₂ , % Ausbeute	100	100	—

Weitere Versuche mit Heptylamin-Heptylalkohol und Dodecylamin-Dodecylalkohol ergaben ähnliche Resultate, doch muss bei den höhermolekularen Verbindungen infolge der geringeren Löslichkeit der Alkalialkoholate das Verhältnis zugunsten der Alkohole verschoben werden.

Die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf wässrige Lösungen von Dimethylamin wurde bei konstanter Konzentration und wechselnden Temperaturen und Drucken untersucht. In einen Autoklaven von 100 cm³ wurden 10 g Dimethylamin und 33 g Wasser eingefüllt. Dann wurde Kohlenmonoxyd bis zum gewünschten Druck eingepresst, auf die Versuchstemperatur aufgeheizt und geschüttelt. Durch Nachfüllen von Kohlenmonoxyd wurde der Druck annähernd konstant gehalten. Sobald keine Kohlenmonoxyd-Aufnahme mehr erfolgte, wurde der Autoklav möglichst rasch abgekühlt und in der Lösung die Summe von Dimethylformamid und Dimethylammoniumformiat in Form von Ameisensäure bestimmt.

Darstellung von lithiumorganischen Verbindungen und Lithiumamiden. Phenyllithium: 32 g Brombenzol wurden in 100 cm³ absolutem Äthyläther gelöst und unter Stickstoff mit 3 g Li versetzt. Nach dem Nachlassen der heftigen Reaktion und nach Zugabe von weiteren 50 cm³ Äthyläther wurde 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und unter Stickstoff aufbewahrt. Ausbeute an Phenyllithium 90% d. Th.

Lithiumdiäthylamid: Die ätherische Lösung von Phenyllithium wurde unter Stickstoff bei guter Kühlung und unter Rühren langsam mit der berechneten Menge Diäthylamin versetzt, wobei vollständige Umsetzung zu Lithiumdiäthylamid eintrat. — Versuche zur direkten Herstellung von Lithiumdiäthylamid aus Diäthylamin und Lithium ergaben keine positiven Resultate.

n-Butyllithium in ätherischer Lösung: 6 g n-Butylchlorid wurden in 50 cm³ absolutem Äthyläther gelöst und mit 3 g Li versetzt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurden weitere 12,5 g n-Butylchlorid, gelöst in 50 cm³ Äthyläther, zutropfen gelassen. Dann wurde die Lösung 2 Std. in leichtem Sieden gehalten. Ausbeute ca. 80%.

n-Butyllithium in benzolischer Lösung: Eine Lösung von 9,2 g n-Butylchlorid in 100 cm³ Benzol wurde mit 2 g Li unter Stickstoff 24 Std. geschüttelt und dann filtriert. Ausbeute ca. 75%.

Die Reaktion von Kohlenmonoxyd und Diäthylamin mit Lithiumdiäthylamid als Katalysator. 10 g Diäthylamin wurden in 20 cm³ absolutem Diäthyläther gelöst und im Autoklaven bei einem Druck von 200 at und bei 150 bis 190° in Gegenwart von 1 g Lithiumdiäthylamid mit Kohlenmonoxyd behandelt. Das wenig haltbare Lithiumdiäthylamid wurde jeweils vor der Reaktion im Autoklaven durch Umsetzen der lithiumorganischen Verbindung mit Diäthylamin hergestellt. Der Autoklav wurde so lange geschüttelt, bis keine Abnahme des Kohlenmonoxyd-Druckes erfolgte. Im Reaktionsprodukt wurde das Diäthylformamid in der üblichen Weise bestimmt.

Bestimmung von Alkylformamiden. Die bei der Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf Alkylamine entstehenden Alkylformamide wurden hydrolysiert und die dabei gebildete Ameisensäure nach den üblichen Methoden bestimmt. Nachdem die Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren infolge teilweiser Zersetzung der Ameisensäure keine befriedigenden Resultate ergeben hatte, wurde die Verseifung mit Natriumcarbonatlösung durchgeführt (Natriumhydroxyd lieferte zu hohe Werte).

Die Lösung der Alkylformamide wurde mit einem Überschuss von 2-n. Na_2CO_3 zum Sieden erhitzt. Die Amine wurden mittels Wasserdampfdestillation innert 4 Std. quantitativ abgetrieben. Die zurückbleibende Formiatlösung wurde mit überschüssigem Kaliumpermanganat 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und nach Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach Zusatz von Kaliumjodidlösung wurde der Überschuss an Permanganat mit 0,1-n. Natriumthiosulfat zurücktitriert. Es wurden nach dieser Methode 99,3 bis 100 % der vorgelegten Alkylformamide bestimmt. Wenn neben den Alkylformamiden noch Alkylammoniumformiate vorliegen, so werden alle Verbindungen zusammen nach der beschriebenen Methode in Form von Ameisensäure bestimmt.

Brechungsindices der Alkylformamide. In der Literatur fehlen die Werte für die Brechungsindices der meisten Alkylformamide. Von einer Reihe solcher wurden nach Reinigung durch mehrmalige Vakuumdestillation die Brechungsindices bei 20° mit dem *Abbe*-Refraktometer bestimmt:

	n^{20}		n^{20}
Methylformamid	1,4319	n-Propylformamid	1,4358
Dimethylformamid	1,4306	Isopropylformamid	1,4299
Äthylformamid	1,4320	n-Butylformamid	1,4411
Diäthylformamid	1,4349	n-Heptylformamid	1,4490

Zusammenfassung.

Es wurde die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf aliphatische Amine in alkoholischer und wässriger Lösung sowie in Abwesenheit von Lösungsmitteln untersucht:

1. Aliphatische Amine werden in Anwesenheit von alkoholischen Alkalialkoholatlösungen mit Kohlenmonoxyd bei erhöhtem Druck vollständig zu Alkylformamiden umgesetzt.

2. Aliphatische Amine werden in wässriger Lösung mit Kohlenmonoxyd bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck teilweise zu einem Gemisch von Alkylformamiden und Alkylammoniumformiaten umgesetzt.

3. Aliphatische Amine reagieren mit Kohlenmonoxyd in Anwesenheit von Lithiumalkylamiden, die sich durch Umsetzung von lithiumorganischen Verbindungen mit den Aminen bilden, unter Bildung von Alkylformamiden.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Erratum.

Helv. 37, 1300 (1954), Abhandlung Nr. 150 von K. Eichenberger, R. Rometsch und J. Druey, Tabelle 1, Nr. 4, 2. Zeile, lies: 302 μ anstatt 312 μ .