

Ein gleicher Versuch wurde in Acetonlösung angesetzt. Nach 10 Tagen destillierte man das Lösungsmittel bei ca. 80° ab. Das in einer gekühlten Vorlage aufgefangene Destillat wurde mit Wasser verdünnt und mit 0,1N NaOH titriert, wobei ebenfalls keine Lauge verbraucht wurde<sup>32)</sup>. Das nach Abdestillieren des Acetons verbleibende Autoxydationsprodukt (ca. 10 g) wurde in zwei Portionen geteilt. Die eine (ca. 5 g) unterwarf man, wie beschrieben<sup>1)</sup>, der Säuretrennung und prüfte dabei sämtliche Wasserphasen auf das Vorliegen von Ameisensäure; keine Probe reagierte positiv. Der Rest der Autoxydationsprodukte (ca. 5 g) wurde zur Umesterung eines möglicherweise vorliegenden Ameisensäureesters 2 Std. mit einer alkoholischen Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wurde vom Lösungsmittel abdestilliert und das Destillat 30 Min. mit 0,5N KOH verseift. Die Rücktitration der vorgelegten KOH-Lösung gab keinen Laugenverbrauch an; der Nachweis auf Ameisensäureester war somit negativ.

*CO<sub>2</sub>-Bestimmung bei der Autoxydation von Strophanthidin.* Durch eine Lösung von 5 g Strophanthidin (I) (ca. 12,3 mMol) in 50 ml reinem Aceton wurden täglich während 30 Min. CO<sub>2</sub>-freie Luft geblasen. Der austretende Gasstrom passierte 2 Waschflaschen mit 40-proz. bzw. konz. Schwefelsäure und wurde dann in ein Absorptionsgefäss durch 50-proz. KOH geleitet<sup>33)</sup>. Die Gewichtszunahme des Absorptionsgefässes wurde täglich ermittelt; sie erreichte nach 8 Tagen den konstanten Wert von 248 mg (entspr. ca. 5,6 mMol CO<sub>2</sub>).

#### SUMMARY

The autoxidation of strophanthidin (I) in concentrated solution yields a neutral main product, aglycone A. Its structure was established as 10 $\beta$ -hydroxy-19-norperiplogenin (II). The novel cardenolide arises from strophanthidin in a rearrangement reaction involving loss of carbon dioxide; the mechanism is discussed.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien  
SANDOZ AG., Basel

<sup>32)</sup> Einem analog durchgeführten Versuch wurde Ameisensäure zugegeben. Im Destillat konnte die zugesetzte Ameisensäure leicht nachgewiesen werden.

<sup>33)</sup> Beim qualitativen Versuch wurde das Gas in gesättigte Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung eingeleitet, die getrübt wurde.

## 251. Katalytische Aminierung von Methanol

### 2. Mitteilung

von W. Richarz, M. Lutz und A. Guyer

(25. VIII. 62)

Es war in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass Borphosphat bzw. Borphosphoroxid ein geeigneter Katalysator für die Aminierung von Methanol darstellt. Der zeitliche Verlauf der Aktivität und Selektivität über eine längere Versuchsperiode soll hier abgeklärt werden; ferner wird untersucht, welche Einflüsse die Art der Herstellung des Katalysators auf seine Kenngrössen und Wirkungsweise hat und ob sich die Zusammensetzung der Produkte durch Beeinflussung des Gleichgewichts verändern lässt.

**1. Zeitlicher Verlauf der Aktivität und Selektivität des Katalysators.** – In Fig. 1 sind die für zwei Arbeitstemperaturen erhaltenen Aktivitätskurven eines Bor-

<sup>1)</sup> W. RICHARZ, M. LUTZ und A. GUYER, Helv. 42, 2212 (1959).

phosphatkatalysators dargestellt. Bei der tieferen tritt anfänglich ein starker Aktivitätsabfall auf, der nach ca. 10 Stunden praktisch verschwindet oder den Umsatz zumindest nur noch schwach negativ beeinflusst. Im Gegensatz dazu zeigt die Kurve für die höhere Temperatur nur einen sehr schwachen Abfall.

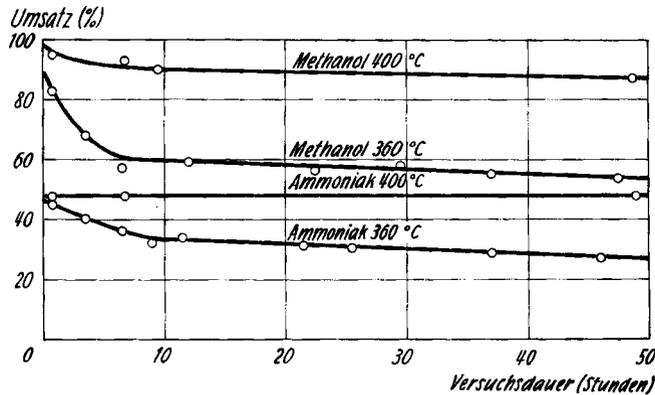


Fig. 1. Aktivitätsabnahme von Borphosphat als Funktion der Versuchsdauer  
 Kontaktzeit: 0,5 Sek.; Molverhältnis  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$

Dieser Kurvenverlauf lässt sich nicht dadurch interpretieren, dass eine Ablagerung von z.B. teerartigen Nebenprodukten angenommen wird, welche die Katalysatoroberfläche verschmutzen und die Poren verstopfen würde. Eine solche Ablagerung müsste nämlich auch nach einer längeren Versuchszeit immer noch auftreten und allmählich die Aktivität und damit den Umsatz auf den Wert Null bringen.

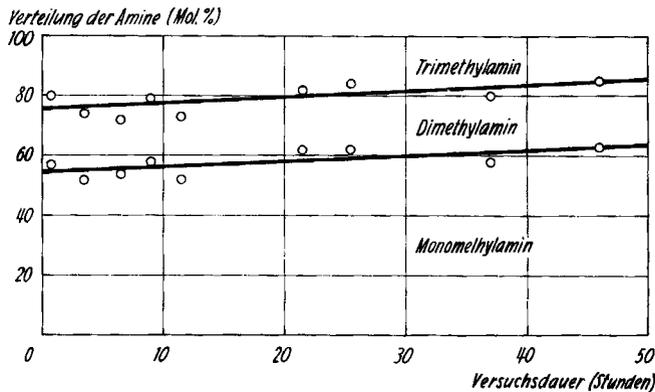


Fig. 2. Änderung der Selektivität von Borphosphat als Funktion der Versuchsdauer  
 Kontaktzeit: 0,5 Sek.; Temperatur: 360°C; Molverhältnis  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$

Sollte demgegenüber bei lokaler Überhitzung an den aktiven Zentren des Katalysators infolge schlechter Wärmeableitung oder generell zu hoher Betriebstemperatur eine Rekrystallisation der anfänglich vorhandenen Fehlstellen im Kristallgitter erfolgt sein, so müsste sich dieser Vorgang infolge der leichteren Beweglichkeit der Elektronen

bei höherer Arbeitstemperatur schneller abspielen und der Abfall bei tieferer Temperatur langsamer oder gar nicht stattfinden, was im Gegensatz zur Beobachtung steht.

Zur Erklärung des vorliegenden Kurvenverlaufes müssen somit Phänomene in Betracht gezogen werden, die bei tieferen Temperaturen in verstärktem Ausmass auftreten können. Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass eines der Zwischenprodukte der Aminierungsreaktion, das wahrscheinlich nur in sehr geringer Menge gebildet wird, bei der tieferen Temperatur an der aktiven Oberfläche des Kontaktes vermehrt chemisorbiert wird und damit einen Teil dieser Oberfläche für die Katalyse blockiert. Bei höherer Temperatur wird dagegen zufolge schwächerer chemisorptiver Bindung das Gleichgewicht auf die Seite des freien Katalysators verschoben und es behält dieser seine Funktion als Elektronenakzeptor.

Die Verteilung der gebildeten Amine und damit die Selektivität ändert sich im zeitlichen Verlauf der Katalyse nur wenig (Fig. 2). Wird für die Aminierung eine Folgereaktion über Mono- zu Di- und Tri-methylamin als wahrscheinlich angenommen, so kann das leichte Ansteigen des Anteils an Monomethylamin als Effekt der schwachen zeitlichen Aktivitätsabnahme gewertet werden. Die Verhältnisse bei den beiden untersuchten Temperaturen sind praktisch identisch.

**2. Einfluss der Herstellung des Katalysators auf seine Aktivität und Selektivität.** – Es war zu erwarten, dass sich durch Variation der Herstellungsbedingungen des Katalysators gewisse Kenngrößen, wie innere Oberfläche und Porenverteilung, beeinflussen lassen. An einer Reihe verschieden hergestellter Kontakte wurden diese Werte gemessen, wobei in erster Linie die Wirkung einer Zugabe von überschüssiger Phosphorsäure bzw. eines Füllstoffes geprüft wurde.

In Voruntersuchungen ist in diesem Zusammenhang beobachtet worden, dass beim Zusammengeben von fester Borsäure und flüssiger Orthophosphorsäure nur sehr schwer eine homogene Mischung und damit eine vollständige Umsetzung erzielt werden kann. Wenn auch die Borsäure sehr fein gemahlen wurde, so konnte doch auf der Kornoberfläche immer eine Schichtbildung bemerkt werden, welche die Weiterreaktion der eingeschlossenen freien Borsäure verhinderte. Es wurde deshalb in der Folge versucht, die beiden Komponenten als wässrige Lösungen zu mischen und anschliessend zur Erzielung einer möglichst porösen Struktur das Wasser rasch zu verdampfen. Hiefür wurde ein Zerstäubungstrockner verwendet, in welchem das Borphosphat als lockeres Pulver anfiel, das anschliessend auf die gewünschte Korngrösse tablettiert werden konnte. Nachstehend ist die Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren kurz beschrieben.

a) *Herstellung der Katalysatoren.* – *Borphosphat (BP)*: Herstellung siehe Lit. <sup>1</sup>.

*Borphosphat auf Kieselgur (BP + KG)*: Die Herstellung erfolgte durch Zusammenmischen von Borsäure, konzentrierter Phosphorsäure, weitporiger Kieselgur und, zur Verbesserung der Mischbarkeit, 1 g Wasser pro g Kieselgur. Das Gemenge wurde 24 Std. bei 120–140° getrocknet, anschliessend bei 350° kalziniert, zerkleinert und gesiebt.

Die Berechnung der Zusammensetzung der Katalysatoren erfolgte auf Grund der Annahme, dass bei der Kalzinierung reines Borphosphat bzw. Bormetaphosphat der stöchiometrischen Zusammensetzung  $BPO_4$  bzw.  $B(PO_3)_3$  entstehe. Die Bezeichnung Borphosphat bzw. Bormetaphosphat wurde der Einfachheit halber beibehalten, obwohl es sich wahrscheinlich eher um Doppeloxide der Struktur  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  bzw.  $B_2O_3 \cdot 3P_2O_5$  als um eigentliche Salze mit Ionengitterstruktur handelt.

*Borphosphat auf Kieselgur (BP + KG 1 : 0,6)*: Zusammenmischen von 205 g (3,3 Mol) Borsäure, 395 g (3,3 Mol) konzentrierter Phosphorsäure (83-proz.), 200 g Wasser und 200 g Kieselgur.

*Borphosphat auf Kieselgur* (BP+KG 1:5): Zusammenmischen von 31 g (0,5 Mol) Borsäure, 59 g (0,5 Mol) konzentrierter Phosphorsäure (83-proz.), 270 g Wasser und 270 g Kieselgur.

*Bormetaphosphat auf Kieselgur* (BPP+KG 1:0,6): Zusammenmischen von 90 g (1,5 Mol) Borsäure, 510 g (4,3 Mol) konzentrierter Phosphorsäure (83-proz.), 200 g Wasser und 200 g Kieselgur.

*Bormetaphosphat auf Kieselgur* (BPP+KG 1:5,6): Zusammenmischen von 13 g (0,2 Mol) Borsäure, 77 g (0,65 Mol) konzentrierter Phosphorsäure (83-proz.), 270 g Wasser und 270 g Kieselgur.

*Borphosphat auf Bimsstein* (BP+BS 1:0,8): Die Herstellung dieses Katalysators erfolgte analog derjenigen der Borphosphate auf Kieselgur, indem 150 g (2,4 Mol) Borsäure, 289 g (2,4 Mol) konzentrierte Phosphorsäure, 120 g Wasser und 210 g körniger Bimsstein mit einem Korndurchmesser von 1-3 mm gemischt und nachher auf die übliche Art weiterverarbeitet wurden.

*Borphosphat durch Zerstäubungstrocknung* (BPZ): Die Lösung von 300 g (4,85 Mol) Borsäure, 548 g (4,85 Mol) konzentrierter Phosphorsäure (87-proz.) und 2250 g Wasser wurde auf 60° erwärmt und mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 0,7 ml/Sek. in einem NIRO-Zerstäubungstrockner zerstäubt. Zur Trocknung wurde Luft mit einer Anfangstemperatur von 230° und einer Endtemperatur von 120° verwendet. Das mit einer mittleren Partikelgrösse von 5,3  $\mu$  anfallende Borphosphat wurde in einer Tablettiermaschine zu Tabletten von 4 mm Durchmesser gepresst und 9 Std. bei 300° kalziniert.

b) *Charakterisierung der Katalysatoren.* Für alle Katalysatoren wurden die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen für Stickstoff aufgenommen und daraus die innere Oberfläche und die Porenverteilung berechnet. Parallel dazu erfolgte die Bestimmung der Porenverteilung, vor allem für den grobporigen Anteil auch mit Hilfe der Quecksilber-Penetrationsmethode. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Oberflächen und Porenverteilung der Borphosphatkatalysatoren

Katalysator	Oberfläche m <sup>2</sup> /g		Porenverteilung %				
	BET	Hüttig	Porenradius				
			< 250 Å	250- 500 Å	500- 750 Å	750- 1000 Å	> 1000 Å
BP	13,05	11,82	10,0	32,0	15,0	2,0	41,0
BPZ	0,96	0,78	7,5	2,3	1,7	2,0	86,5
BP+KG 1:0,6	1,67	1,65	4,8	2,9	2,3	1,7	88,3
BP+KG 1:5	0,36	0,32	2,4	0,3	0,4	0,2	96,7
BPP+KG 1:0,6	1,22	1,17	12,7	8,5	4,3	3,0	71,5
BPP+KG 1:5,6	0,30	0,30	3,3	0,7	0,2	0,5	95,3
BP+BS 1:0,8	1,96	1,38	7,1	5,0	3,7	2,7	81,5

Erwartungsgemäss wird durch den Zusatz von grossporigen Füllstoffen die Porenverteilung des fertigen Katalysators in Richtung grösserer Poren verschoben. Damit nimmt auch die innere Oberfläche entsprechend ab. Interessanterweise zeigt aber auch der im Zerstäubungstrockner hergestellte Katalysator, obwohl er aus reinem Borphosphat besteht, eine grobporige Struktur. Es ist also möglich, durch extrem rasches Verdampfen des Wassers die Porenstruktur im gewünschten Sinn zu beeinflussen.

Die Prüfung der Katalysatoren im Syntheserversuch ergibt, dass die Aktivität durch die Füllstoffe analog zur inneren Oberfläche herabgesetzt wird (Fig. 3). Ein bei der Herstellung der Metaphosphatkatalysatoren verwendeter Überschuss an Phosphorsäure bewirkt eine erhöhte Aktivität, die auf die Wirksamkeit der Phosphorsäure als solcher zurückgeführt werden kann. Trotz gleicher innerer Oberfläche und ungefähr

gleicher Porenverteilung wie bei den mit Füllstoffen versehenen Kontakten weist das im Zerstäubungstrockner gewonnene Borphosphat weitaus die grösste Aktivität auf. Durch die innige Mischung der beiden Komponenten in flüssiger Phase sowie durch das rasche Verdampfen des Wassers scheinen im Gitteraufbau sehr viele Fehlstellen mit katalytischer Wirksamkeit entstanden zu sein.

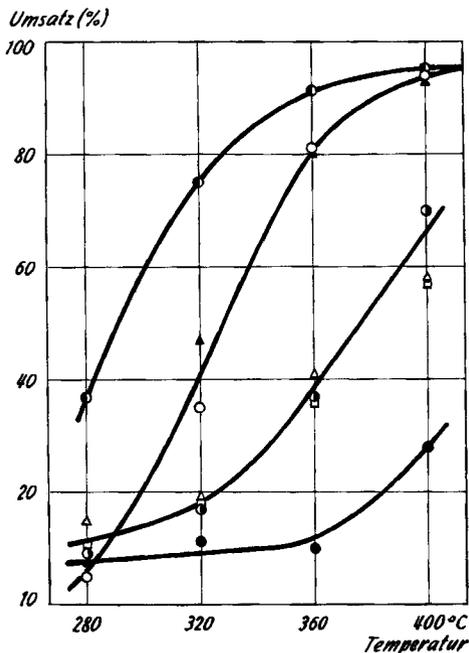


Fig. 3. Umsatz von Methanol an verschiedenartig hergestellten Borphosphaten als Funktion der Temperatur

Kontaktzeit: 0,5 Sek.; Molverhältnis  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$

- |                  |   |                  |                        |
|------------------|---|------------------|------------------------|
| ● BPZ            | 0,96 m <sup>3</sup> /g (Oberfläche BET) | △ BP + BS 1:0,8  | 1,96 m <sup>3</sup> /g |
| ○ BP             | 13,05 m <sup>3</sup> /g                 | □ BPP + KG 1:5,6 | 0,30 m <sup>3</sup> /g |
| ▲ BPP + KG 1:0,6 | 1,22 m <sup>3</sup> /g                  | ● BP + KG 1:5    | 0,36 m <sup>3</sup> /g |
| ● BP + KG 1:0,6  | 1,67 m <sup>3</sup> /g                  |                  |                        |

Die Selektivität der Katalysatoren wird durch die erzielte Porenverteilung ebenfalls beeinflusst. Wenn angenommen wird, dass die Weitermethylierung der Ammoniakmolekel über das Di- zum Tri-methylamin eine Folgereaktion ist, dann muss bei einem kleineren Anteil an weiten Poren eine Selektivität in Richtung der höher methylierten Produkte festzustellen sein, da durch die Behinderung der Wegdiffusion in den engen Poren die Produkte länger in den Poren verweilen und weiterreagieren können. Die beschriebene Erscheinung zeigt sich deutlich bei einem Vergleich zwischen dem Verhalten des normalen Borphosphats BP und dem im Zerstäubungstrockner hergestellten Katalysator BPZ (Fig. 4a, 4b).

Normales Borphosphat führt bei einem Anteil von nur 40% an Poren mit einem Radius von über 1000 Å zu einem Reaktionsprodukt mit einem grösseren Gehalt an

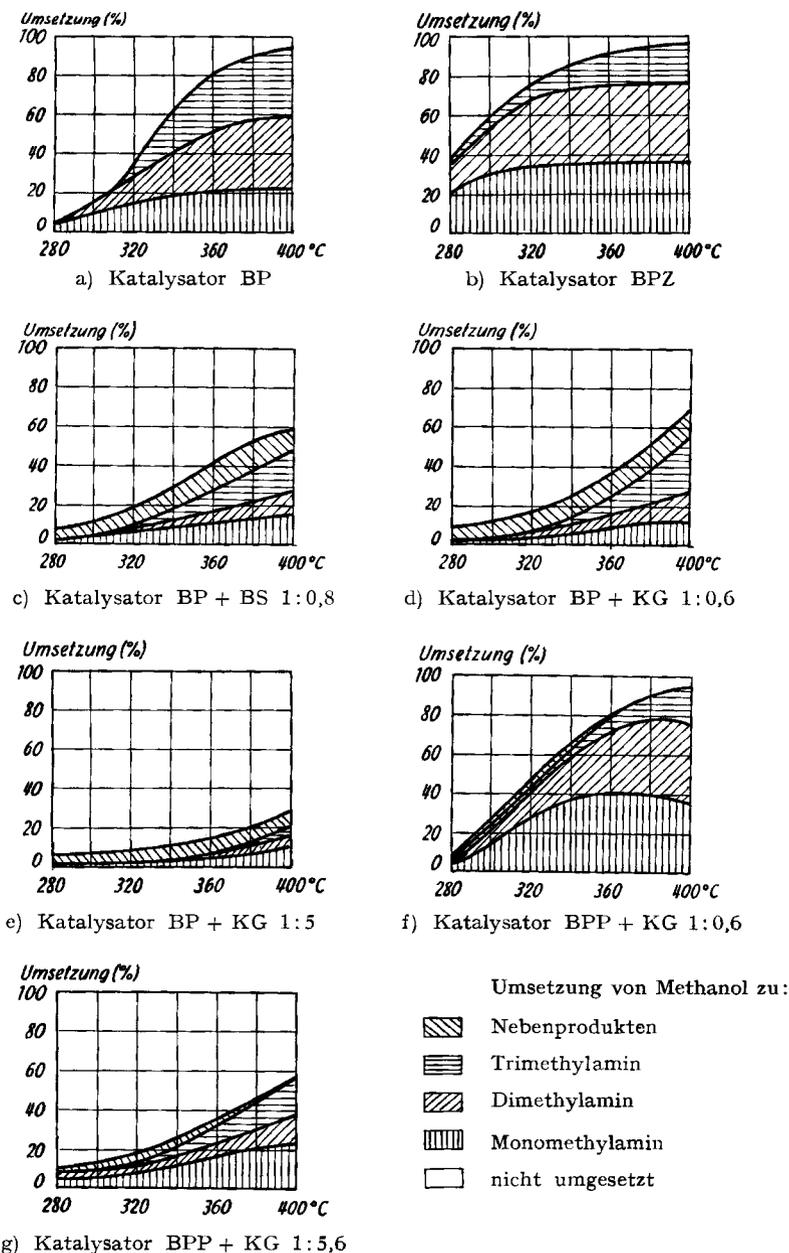


Fig. 4. Umsetzung von Methanol zu Aminen und Nebenprodukten als Funktion der Temperatur  
 Kontaktzeit: 0,5 Sek.; Molverhältnis  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$

Trimethylamin, d. h. ist weniger selektiv als der Katalysator BPZ. Durch Zugabe von Füllstoffen (Fig. 4 c–g) wird dieser Einfluss der Porenverteilung verringert oder durch andere Effekte überlagert.

**3. Verschiebung des Gleichgewichtes.** – Durch den gleichartigen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die verschiedenen Haupt- und Nebenreaktionen bei der katalytischen Aminierung (Lit. <sup>1)</sup>) fällt als Produkt erwartungsgemäss ein Gemisch der Amine an. Es stellt sich nun die Frage, ob durch Erhöhen des Partialdruckes des Trimethylamins während der Synthese, z. B. durch Zumischen zum Edukt, die Zusammensetzung des Produktes in Richtung niedrigsubstituierter Amine beeinflusst werden kann.

Da es sich um einen komplexen, aus Folge- und auch Parallel-Reaktionen zusammengesetzten Reaktionsablauf mit einer grösseren Anzahl von Komponenten handelt, ist eine rechnerische Erfassung der Gleichgewichtszusammensetzung nicht möglich.

Tabelle 2. *Synthese mit trimethylaminhaltigem Edukt*  
Verteilung der Amine im Produkt

Kontaktzeit Sek.	Temperatur °C	Edukt Mol			Aminverteilung im Produkt Mol.-%		
		NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
1,5	280	3	1	0	73,5	16,3	10,2
		3	1	0,5	80,9	14,9	4,2
		3	1	1	70,0	10,0	20,0
	340	3	1	0	54,6	13,0	32,4
		3	1	0,5	53,1	9,9	37,0
		3	1	1	46,9	14,1	39,0
	400	3	1	0	56,9	15,4	27,7
		3	1	0,5	72,2	24,7	3,1
		3	1	1	78,6	35,4	- 14,0*)
6,0	280	3	1	0	80,8	8,9	10,3
		3	1	0,5	63,2	16,8	20,0
		3	1	1	36,4	9,1	54,5
	340	3	1	0	70,3	10,2	19,5
		3	1	0,5	56,0	17,2	26,8
		3	1	1	44,2	15,9	39,9
	400	3	1	0	76,6	15,4	8,0
		3	1	0,5	66,7	24,7	8,6
		3	1	1	76,7	35,4	- 11,5*)

\*) Die negativen Zahlenwerte rühren davon her, dass die Analysenresultate um die Konzentration im Edukt vermindert wurden. Ein negativer Wert bedeutet demnach, dass im Produkt weniger Trimethylamin vorhanden war, als dem Edukt beigelegt wurde.

Aus den Versuchsergebnissen (Tabelle 2) geht aber deutlich hervor, dass bei Temperaturen oberhalb ca. 380°C nicht nur kein Trimethylamin mehr neu gebildet wird, sondern bereits im Edukt vorhandenes mit Ammoniak zu den niedrigmethylierten Aminen umgesetzt wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die verschiedenen möglichen Abbaureaktionen darf geschlossen werden, dass dafür in erster Linie die Disproportionierungsreaktion:



verantwortlich ist, da ihre Konstante im untersuchten Temperaturgebiet grösser als Eins ist und dadurch das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben wird. Es wäre denkbar, dass Trimethylamin auch durch die Reaktion 3. Ordnung:



abgebaut wird. Dies würde eine gewisse Beweglichkeit der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Molekeln zur Voraussetzung haben.

Die Resultate zeigen, dass es gelingt, durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen und Rückführung des höchstmethylierten Amins in die Reaktion die Zusammensetzung des Produktes in weiten Grenzen zu variieren.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der zeitliche Verlauf der Aktivität und Selektivität eines Borphosphat-katalysators in bezug auf die Aminierung von Methanol untersucht.

Beim Studium des Zusammenhanges zwischen Herstellungsart und katalytischer Wirkung von in ihrer Grundzusammensetzung identischen Kontaktmassen wurde gefunden, dass ein durch extrem rasches Trocknen gewonnener Katalysator weitaus die grösste Aktivität aufweist. Homogenität und Art des Trocknungsvorganges beein-