

188. Steuerung der katalytischen Pyridinsynthese aus Alkinen und Nitrilen durch (η^6 -Borinato)-Liganden am Cobalt

von Helmut Bönemann*, Werner Brijoux, Rainer Brinkmann und Willi Meurers

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Herrn Prof. Dr. R. Köster, Mülheim a. d. Ruhr, mit herzlichen Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet

(30.V.84)

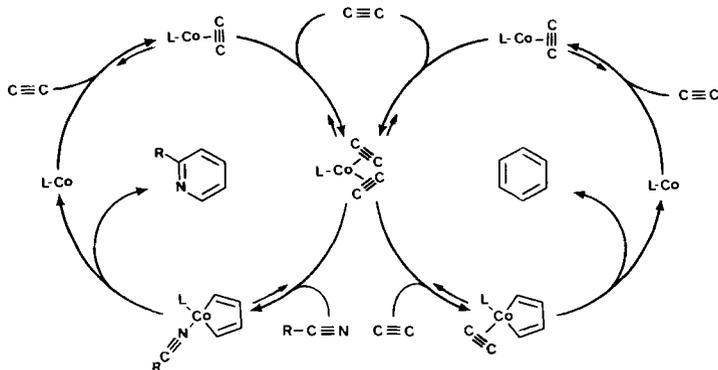
Control of the Catalytic Synthesis of Pyridine from Alkynes and Nitriles by the (η^6 -Borinato)-Ligands at Cobalt

Summary

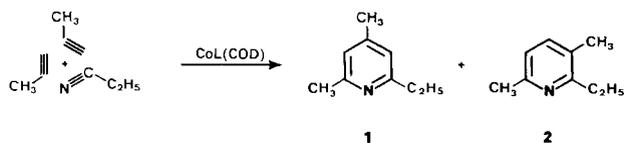
η^6 -Borinato groups as ligands at cobalt have unique effects on the chemo- and regioselectivity of the catalytic co-cyclization of alkynes and nitriles. The turnover number of the conversion of acrylonitrile and acetylene to give 2-vinylpyridine is considerably enhanced. Cyano compounds with polar substituents such as amino or thio groups can also be reacted. The homogeneous reaction of HCN with acetylene giving pyridine has been achieved for the first time.

Einleitung. – Lösliche (Diolefin)organocobalt-Komplexe vom Typ [Co-L(diolefin)] katalysieren generell die Cycloaddition zweier C,C- mit einer C,N-Dreifachbindung unter Bildung von Pyridin und seinen Derivaten [1]. Während das Diolefin im Initialschritt der Katalyse durch Alkine vom Zentralatom verdrängt wird, bleibt der organische Rest L am Co gebunden. Der eigentliche Katalysezyklus (s. *Schema 1*) läuft also an einem «Rumpfkomples» vom Typ Co-L ab. So eröffnet sich ein Weg, die Eigen-

Schema 1

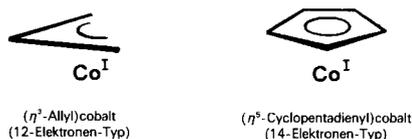


Schema 2

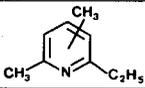
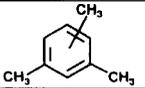
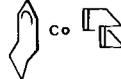


schaften des Katalysators durch Variation des Liganden L, der sich als «steuernder Ligand» erwiesen hat, gezielt zu verändern. Damit ist eine Optimierung der Co-L-Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität und ihrer Chemoselektivität bezüglich Hetero- und Carbocyclen (s. *Schema 1*) möglich. Werden monosubstituierte Alkine mit Nitrilen umgesetzt (*Schema 2*), so lässt sich zusätzlich das Isomerenverhältnis **1:2** im Produkt durch Variation von L steuern.

Diskussion der Ergebnisse. – Der steuernde Einfluss von am Co gebundenen Liganden L auf die *Chemoselektivität* der katalysierten Reaktion (*Schema 1*) zeigt sich beim Übergang von (η^3 -Allyl)-Liganden auf (η^5 -Cyclopentadienyl)-Liganden am Co. Mit Allyl-Liganden am Co, z. B. L = η^3 -Cyclooctenyl [2], erhält man bei der Umsetzung von Propin mit Propionitril vorwiegend Benzolderivate, während (η^5 -Cyclopentadienyl)-Gruppen (Cp) unter identischen Versuchsbedingungen (*Tab. 1*) die Reaktion in Richtung auf die erwünschte Pyridinbildung (linker Katalysezyklus in *Schema 1*) umlenken.



Tab. 1. Chemoselektivität der (η^3 -Allyl)cobalt-(12e)- und (η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt-(14e)-Rumpfkomplexe^{a)}

Katalysator		:	
	1	:	2
	1,8	:	1

^{a)} 2 CH₃C≡CH + C₂H₅C≡N; T = 140 °C, τ = 82 Min., kont. Rührautoklav.

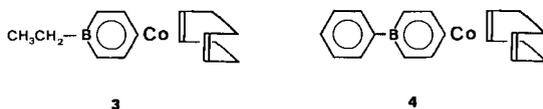
Aktivität und Regioselektivität von Co(Cp)-Katalysatoren lassen sich durch Einführung von Substituenten am η^5 -Liganden steuern. Einen Ausschnitt aus den Ergebnissen einer systematischen Untersuchung, über die an anderer Stelle *in extenso* berichtet werden soll [3], gibt *Tab. 2*. Als Testreaktion für die verschiedenen [Co-L(COD)]-Katalysatoren diente die Umsetzung von Propin mit Propionitril (*Schema 2*) unter standardisierten Bedingungen in einem kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven mit prozesschromatographischer Produktanalyse [7]. Als Mass für die Katalysatoraktivität wurden die Reaktionstemperaturen gewählt, die angewandt werden müssen, um mit

Tab. 2. Aktivität und Regioselektivität von Co(Cp)-Katalysatoren in der Testreaktion von Schema 2

Lit.	Komplex	Temperatur für 65% Propinumsatz [°C]	Isomerenverhältnis 1/2
[4]		180	2,50
[5]		162	2,02
[5] [6] [10]		147	1,71
[5]		140	1,73

verschiedenen Co-L-Systemen 65% Propinumsatz zu erreichen. Das Isomerenverhältnis 1/2 im Produkt charakterisiert die *Regioselektivität* der Katalysatoren.

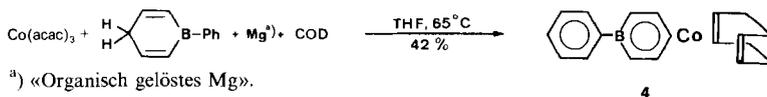
Aus *Tab. 2* geht hervor, dass elektronen-liefernde Substituenten am Cp-Rest die Aktivität merklich mindern; von elektronenanziehenden Steuerliganden war umgekehrt eine Erhöhung der Katalysatoraktivität zu vermuten. Die Suche nach stärkeren Akzeptorliganden führte uns dazu, die von *Herberich et al.* entdeckten [8] (η^6 -Borinato)cobalt-Systeme **3** und **4** in unsere katalytische Untersuchung einzubeziehen. Bei



einem Vergleich der Ionisierungsenergien von $[\text{Co}(\text{Cp})_2]$ und Bis(η^6 -Borinato)cobalt hatten die Autoren nämlich festgestellt, dass die Einführung von Bor in den Cp-Liganden mit einer starken Erhöhung der Elektronenaffinität verbunden ist [9].

Alternativ zu dem von *Herberich* entwickelten Syntheseweg erhielten wir **4** aus 1-Phenyl-1,4-dihydroborabenzol¹⁾, 1,5-Cyclooctadien(COD) und $\text{Co}(\text{acac})_3$ durch Reduktion des Salzes mit «organisch gelöstem Mg» [5] [10] in Ausbeuten von ca. 40% (*Schema 3*).

Schema 3

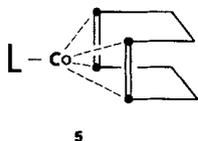


Die Komplexe **3** und **4** enthalten (η^6 -Borinato)cobalt-Rumpfkomplexe mit 14-Elektronen, die dem Co(Phenyl-Cp)- bzw. Co(Alkyl-Cp)-System elektronisch vergleichbar sind. Tatsächlich ergab die Einführung von Bor in den Steuerliganden eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften (s. *Tab. 3*): 1. Chemoselektivität: Vermehrte Pyridinbildung, weniger Carbocyclen; 2. Aktivität: Senkung der Reaktionstemperatur bei gleichem Umsatz; 3. Regioselektivität: Bevorzugung symmetrisch substituierter Pyridinderivate. z. B. **1** gegenüber **2**. Diese Wirkungen des Borinato-Liganden auf die Katalysator-Eigenschaften wurden wieder anhand der Testreaktion (*Schema 2*) im

¹⁾ Wir danken Prof. Dr. G. E. Herberich und Dr. E. Raabe herzlich für die Überlassung einer reinen Probe dieser Verbindung, die nach einer in Aachen verbesserten Vorschrift analog [11a] hergestellt wurde.

kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven quantitativ überprüft (Lösungen mit 4,3 mmol/l Katalysator im Edukt, das 3,9 mol/l Propionitril und 6,5 mol/l Propin enthielt). Bestimmt wurden wie oben die für 65% Propinumsatz erforderliche Temperatur, das Verhältnis von Hetero- und Carbocyclen im Produkt sowie das Verhältnis der Isomeren **1** und **2**.

Der Einfluss von L lässt sich auch an der ^{13}C -NMR-Verschiebung der am Co komplexierten Methin-C-Atome des COD in **5** ablesen [1d]. Da ein unsubstituiertes Borinato-Co nicht bekannt ist, sind sich in *Tab. 3* jeweils die Wirkungen von phenyl- und alkyl-substituierten Liganden L einander gegenübergestellt.



L = $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4$ (siehe *Tab. 2*);
 η^6 -Borinato **3, 4**

Tab. 3. Änderung der Ligandwirkung durch Einführung von Bor in L

Wirkung	Ligand L			
<i>Chemoselektivität</i> ^{a)}				
Pyridinderivate [%]	19,95	15,99	19,89	15,21
Benzolderivate [%]	7,98	8,27	7,69	7,95
<i>Aktivitätsmass T</i> [°C] (65% Propinumsatz)	120	140	124	162
<i>Regioselektivität</i> ^{a)} 1:2 (<i>Schema 2</i>)	2,52	1,73	3,28	2,02
^{13}C -NMR-Verschiebung des Methin-C in 5 [ppm]	70,00	66,09	68,95	64,73

^{a)} GC-Analyse des Reaktionsgemisches.

Anhand der in *Tab. 3* zusammengefassten Messwerte lässt sich der Einfluss der Bora-Gruppe auf die Ligandwirkung inkrementell ermitteln: 1. *Chemoselektivität*: Das Pyridin/Benzol-Verhältnis im Produkt verschiebt sich durch Einführung von Bor in den Liganden um ca. 30% zugunsten der erwünschten Heterocyclenbildung.

Pyridinbildung:

$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{19,95 - 15,99}{15,99} + \frac{19,89 - 15,21}{15,21} \right) = 0,278 \cong +27,8\%$$

Benzolbildung:

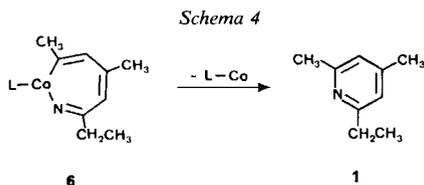
$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{7,98 - 8,27}{8,27} + \frac{7,69 - 7,95}{7,95} \right) = -0,034 \cong -3,4\%$$

2. *Aktivität*: Die für 65proz. Umsatz erforderliche Reaktionstemperatur wird um ca. 30°C erniedrigt, was einer Aktivitätssteigerung des Borinatocobalt-Katalysators im Vergleich zu den entsprechenden Cyclopentadienylcobalt-Systemen um den Faktor ca. 8 entspricht.

$$\Delta T = [(120 - 140) + (124 - 162)]/2 = -29^\circ\text{C}$$

3. *Regioselektivität*: Das Isomerenverhältnis wird durch B-haltige Steuerliganden am Co um *ca.* 50% zugunsten des symmetrisch substituierten Pyridinderivats **1** verschoben. Das Borinato-System begünstigt offensichtlich die Abreaktion über ein Zwischenprodukt vom Typ **6**.

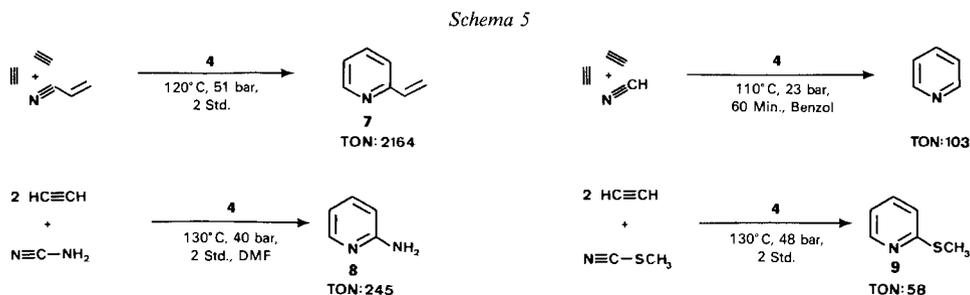
$$\Delta(1:2) = [(2,52 - 1,73) + (3,28 - 2,02)]/2 = 1,025 \cong 54,7\%$$



4. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebung der Methin-C-Atome im komplexierten COD: Die Einführung der Bora-Gruppe in L bewirkt eine Tieffeldverschiebung von *ca.* 4 ppm.

$$\Delta(\delta_c) = [(70,00 - 66,09) + (68,95 - 64,73)]/2 = 4,06 \text{ ppm}$$

Anwendung. – Aus den geschilderten Befunden geht hervor, dass η^6 -Borinato-Liganden die Eigenschaften von Co-L-Katalysatoren des 14-Elektronen-Typs wesentlich verbessern. Daraus konnten wir für die präparative Anwendung der Pyridinsynthese Nutzen ziehen. So brachte der Einsatz von (η^6 -Borinato)(cyclooctadien)cobalt-Komplexen einen wesentlichen Fortschritt in der einstufigen Synthese von 2-Vinylpyridin (**7**; Schema 5), einer technisch wichtigen Feinchemikalie [12]. Zur optimalen Durchfüh-



rung dieser Katalyse sind hohe stationäre Konzentrationen von Acetylen in reinem Nitril unerlässlich. Dies erfordert Reaktionstemperaturen unterhalb von 140°C, da unverdünntes Acrylonitril in Gegenwart von katalytischen Mengen Co bei höheren Temperaturen polymerisiert. In Tab. 4 sind verschiedene [Co-L(COD)]-Katalysatoren hinsichtlich ihrer Effektivität bei der Synthese von **7** miteinander verglichen. Der Übergang vom (η^5 -Cp)- zum (η^5 -Indenyl)-Liganden am Co führt bereits zu einer wesentlichen Verbesserung der Ausbeute [13]. An den erheblich aktiveren (η^6 -Borinato)cobalt-Komplexen läuft die Umsetzung bereits bei 120°C mit hoher Geschwindigkeit ab. Die Zahl der Produktbildungsschritte («turnover number» TON) sowie die Chemospezifität sind im Vergleich zu den CoCp-Systemen signifikant erhöht. Als Resultat erhält man hochkonzentrierte Lösungen von **7** in Acrylonitril, was die Aufarbeitung technisch wesentlich erleichtert [14].

Tab. 4. Optimale Ergebnisse der Synthese von 2-Vinylpyridin (7) aus Acrylonitril (AN) und Acetylen (AC) an verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Temp. [°C]	Umsatz AN [%]	Ausbeute von 7		TON	7 Konzentra- tion [%]	7/Benzol
			bzgl. AN [%]	bzgl. AC [%]			
	160	32,0	66,0	66,5	443	6,6	3,5:1
	140	25,0	88,6	80,3	480	in Benzol 7,0	4,0:1
 ^{a)}	120	25,6	79,8	77,2	1326	in Benzol 35,2	6,5:1
"	120	14,2	61,6	85,1	2164	in AN 16,8	6,6:1
"	120	12,7	74,3	71,4	1896	in AN 17,7	5,2:1
"	120	12,6	75,3	73,8	1935	in AN 17,7	6,9:1

^{a)} In reinem AN.

Im Jahre 1876 hatte Sir *William Ramsay* beim Durchleiten von gasförmiger Blausäure und Acetylen durch ein rotglühendes Eisenrohr kleine Mengen Pyridin erhalten [15]. (η^6 -Borinato)cobalt-Katalysatoren ermöglichen erstmals unter milden Bedingungen in homogener Phase diese Umsetzung mit immerhin 100 Produktschritten pro Co (*Schema 5*) [14].

(η^6 -Borinato)cobalt-Katalysatoren tolerieren eine Reihe von polaren Substituenten an der umzusetzenden CN-Gruppe. So erhält man aus monomeren Cyanamid und Acetylen an 4 katalytisch das wertvolle 2-Aminopyridin [14] in 80proz. Ausbeute (*Schema 5*). Alkylthiocyanate können ebenfalls als Cyanokomponente mit Acetylen umgesetzt werden, wobei am (η^6 -Borinato)cobalt-Katalysator mit Acetylen in einer Stufe 2-(Alkylthio)pyridine aufgebaut werden (*Schema 5*) [14].

Für die Messung und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. *R. Mynott*. Den Herren Dr. *D. Henneberg* und Priv.-Doz. Dr. *G. Schomburg* gilt unser Dank für die massenspektrometrischen und gas-chromatographischen Analysen.

Experimenteller Teil

Synthese der Katalysatorkomplexe. – Zur Herstellung von $[\text{Co}(\eta^4\text{-COD})(\eta^5\text{-R-Cp})]$ sowie von $[\text{Co}(\eta^4\text{-COD})(\eta^6\text{-phenylborinato})]$ wendeten wir die Methode der Reduktion von Co-Salzen mit «organisch gelöstem Mg» in Gegenwart der olefinischen Ausgangsverbindungen an [5] [10]. Die Aktivierung des Mg-Pulvers (Korngrösse < 0,15 mm) erfolgt unter Ar mit 6 mol-% Anthracen. Entscheidend für den Erfolg der Synthese ist die Verwendung von THF, das über $\text{NaAlEt}_4/\text{LiAlH}_4$ sorgfältig redestilliert wurde. Nach Zugabe von 0,1 ml MeI bildet sich unter Rühren bei 20° eine gelbgrüne Lösung, aus der sich in ca. 1–2 Std. oranges Magnesiumanthracen abscheidet. Dieses behandelt man ca. 3 Std. im Ultraschallbad und erwärmt unter Rühren auf 65°.

(η -1,5-Cyclooctadien)(η -1'-methyl-2',4'-cyclopentadienyl)cobalt. Zu 7,2 g Mg, in 300 ml THF mit 1,1 g Anthracen aktiviert, dosiert man 8,8 g Methylcyclopentadien und 27,0 g 1,5-Cyclooctadien (COD). Anschliessend fügt man bei 65° 35,6 g Cobalt(III)acetylacetonat innerhalb 30 Min. zu (leichte Wärmetönung). Die Mischung verfärbt sich tief orangebraun. Man hält 3 Std. bei 65°, kühlt dann auf 20° ab, filtriert und engt das

tiefbraune Filtrat bei 10^{-3} mbar bis zur Trockene ein (Badtemp. max. 30°). Man nimmt in 300 ml Pentan auf, filtriert erneut und verdampft das Pentan bei 10^{-2} mbar. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan bei -80° erhält man 17,5 g (71,1%) Komplex in Form gelbbrauner Kristalle vom Schmp. 15° . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): 1,55 (m, $\text{CH}_3\text{-C}(1')$); 1,57 (m, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(8)$); 2,34 (m, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(8)$); 3,22 (m, $\text{H-C}(1)$, $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(5)$, $\text{H-C}(7)$); 4,27 (m, $\text{H-C}(3')$, $\text{H-C}(4')$); 4,58 (m, $\text{H-C}(2')$, $\text{H-C}(5')$). $^{13}\text{C-NMR}$ ((D_8) Toluol): 12,25 (q, $J_{\text{C,H}} = 126$, $\text{CH}_3\text{-C}(1')$); 32,42 (t, $J_{\text{C,H}} = 125$, C(3), C(4), C(7), C(8)); 64,73 (d, $J_{\text{C,H}} = 153$, C(1), C(2), C(5), C(6)); 83,17 (d, $J_{\text{C,H}} = 173$, C(2'), C(5')); 85,23 (d, $J_{\text{C,H}} = 176$, C(3'), C(4')); 95,57 (s, C(1')). MS: 246 (78, M^+), 216 (90), 138 (100), 59 (53).

(η -1,5-Cyclooctadien)(η -1'-phenyl-2',4'-cyclopentadienyl)cobalt wird analog in geringer Ausbeute nach Chromatographie der tiefroten Pentanlösung über eine 70 cm lange Kieselsäule erhalten. Umkristallisation ergibt braune Plättchen vom Schmp. $61\text{--}62^\circ$. $^{13}\text{C-NMR}$ ((D_8) Toluol): 32,09 (t, $J_{\text{C,H}} = 125$, C(3), C(4), C(7), C(8)); 66,09 (d, $J_{\text{C,H}} = 154$, C(1), C(2), C(5), C(6)); 81,49 (d, $J_{\text{C,H}} = 173$, C(3'), C(4')); 84,50 (d, $J_{\text{C,H}} = 174$, C(2'), C(5')); 99,11 (s, C(1')); 125,83 (d, C(3''), C(5'')); 126,40 (d, C(4'')); 128,71 (d, C(2''), C(6'')); 135,70 (s, C(1'')). MS: 308 (98, M^+), 278 (68), 200 (100), 141 (64), 59 (42).

(η -1,5-Cyclooctadien[1-6- η -(1-phenylborinato)]cobalt (4). Zu 146 mg Mg, in 6 ml THF mit 24 mg Anthracen aktiviert, wurden 550 mg COD und 350 mg 1-Phenyl-1,4-dihydroborabenzol in 4 ml THF zugegeben und bei 65° binnen 3 Min. mit 710 mg festem $\text{Co}(\text{acac})_3$ versetzt. Dabei kommt es zu heftigem THF-Rückfluss (73°), und die Farbe der Mischung verändert sich nach tief orangebraun. Die leicht flüchtigen Bestandteile werden bei 10^{-3} mbar abdestilliert und der ziegelrote Rückstand in ca. 80 ml Pentan aufgenommen. Man filtriert über eine G3-Glasfritte und kristallisiert den Komplex aus dem klaren orangen Filtrat durch schrittweises Abkühlen auf -80° aus. Nach Entfernen der Mutterlauge werden die Kristalle bei 10^{-1} mbar getrocknet: 270 mg (42,2%) Kristalle vom Schmp. 169° . Alle anal. Daten entsprechen den Literaturwerten [8].

Prozesschromatographische Untersuchung der Produktverteilung. – Um aus Produktverteilungen Aussagen über Katalysatoreigenschaften ableiten zu können, müssen die äusseren Reaktionsbedingungen möglichst konstant gehalten werden. Dies lässt sich bei homogen-katalysierten Reaktionen in einem kontinuierlich durchflossenen Rührkesselreaktor gut erreichen, der unter stationären Bedingungen betrieben wird [7]. Damit kann die Produktverteilung bei einem nahezu konstanten katalytischen Umsatz bestimmt werden, Konzentrationen, Temperatur und Verweilzeit lassen sich exakt einstellen. Kolbenpumpen fördern das Gemisch der Edukte Propin und Propionitril sowie eine Lösung der verschiedenen Katalysatoren kontinuierlich in den Reaktor. Aus dem Auslaufstrom werden über ein Dosierventil automatisch Proben entnommen und in einem speziell eingerichteten Gas-chromatographen mit Glaskapillarsäulen [16] analysiert.

Katalytische Synthese von Pyridinen unter Einsatz von «Hochdruck-Acetylen». – Für Arbeiten mit «Hochdruck-Acetylen» (oberhalb 1,5 bar) sind unbedingt die in den «Technischen Regeln Acetylen» niedergelegten Vorschriften zu beachten [17]. Für Reihenversuche unter Acetylen Drücken bis 59 bar ohne Inertgas benutzen wir den in der Figur wiedergegebenen Aufbau. Das Acetylen wird in einem abgeteilten Raum komprimiert und durch dünne Kapillaren in das eigentliche Reaktionsgefäss, einen magnetisch rührbaren Autoklaven mit elektrischer Heizung, geleitet. Eine eingebaute Kühlschlange ermöglicht eine Temperaturregelung und erlaubt das Abfangen stark exothermer Reaktionen.

Pyridin. Eine Lösung von 0,350 g (1,094 mmol) **4** in 260 ml Benzol wird mit 30 ml (0,737 mmol) HCN versetzt. Die entstandene Lösung saugt man bei RT. in einen Edeltahlautoklaven mit magnetischer Rührung ein. Man sättigt die Lösung bei 6,5 bar mit Acetylen, wodurch ca. 15,2 g (0,58 mol) Acetylen zugegeben werden. Innerhalb von 18 Min. wird auf Reaktionstemp. 110° aufgeheizt. Es entsteht ein Maximaldruck von 23 bar. Nach 60 Min. bringt man das Druckgefäss durch innere Kühlung auf RT. Nicht umgesetztes HCN und Acetylen werden bei RT. über FeSO_4 -Lösung abgeblasen. Aus dem Autoklaven werden 239,7 g Rohprodukt ausgefüllt und die flüchtigen Bestandteile bei 0,2 mbar abkondensiert, wobei 0,4 g Rückstand hinterbleiben. Das Kondensat, 239,1 g, enthält laut GC 8,886 g (15,2% bzgl. HCN) Pyridin. TON: 103 mol Pyridin pro mol Co.

2-Vinylpyridin (7). Eine Lösung von 0,0312 g (0,0975 mmol) **4** in 128,2 g (2,419 mol) Acrylonitril wird in einen Rührautoklaven eingesaugt und bei $24/17$ bar mit Acetylen gesättigt. Der Autoklav wird auf 85° erwärmt, wobei der Druck auf 41 bar ansteigt. Nachdem die Reaktion angesprungen ist, wird die Temp. innerhalb von 25 Min. auf 120° erhöht. Dabei entsteht ein Maximaldruck von 51 bar. Nach weiteren 100 Min. bei 120° ist der Druck wieder auf 48 bar abgefallen. Aufarbeiten des Rohproduktes (139,3 g) wie oben ergibt 138,7 g Kondensat (flüchtige Bestandteile) und 0,69 g Rückstand. GC des Kondensats: 1,80% (2,50 g, 32 mmol) Benzol, 79,3% (110,0 g, 2075 mmol) Acrylonitril und 16,0% (22,19 g, 211 mmol) **7**. Ausbeute an **7** bzgl. Nitril-Umsatz: 22,19 g (211 mmol, 61,5%); Umsatz Acrylonitril: 18,2 g (343 mmol, 14,2%); TON: 2164; Chemoselektivität Pyridin/Benzol = 6,6:1.

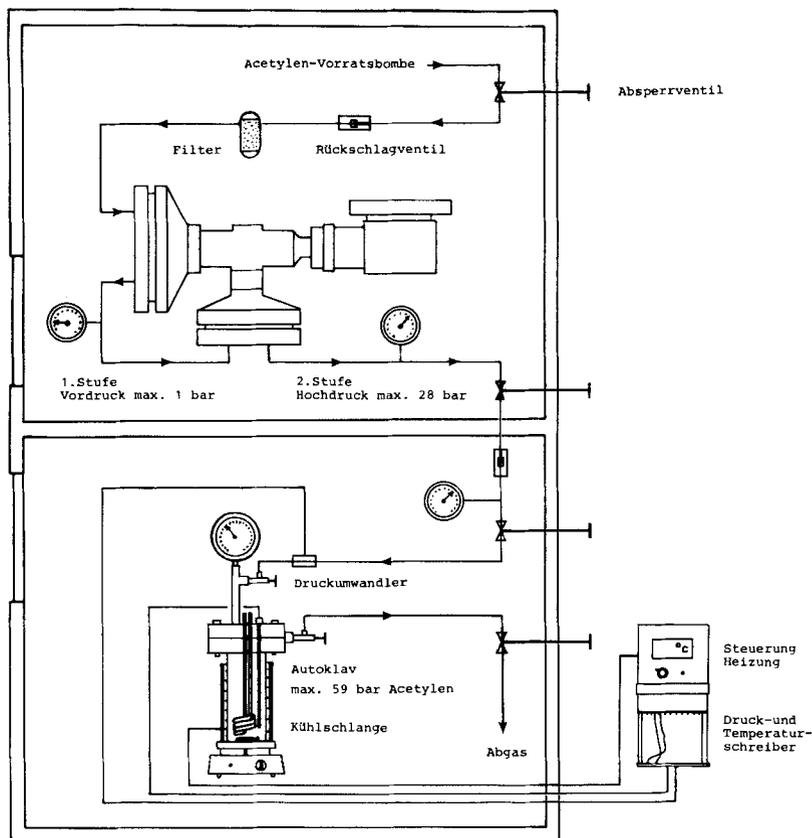


Fig. Versuchsaufbau für «Hochdruck-Acetylen»

Destillative Isolierung von 7²⁾. Auf einer 50 cm langen Füllkörperkolonne werden 99,0 g Katalyse-Rohprodukt mit 64,8% Acrylonitril, 29,4% 7 und 3,6% Benzol getrennt. *Fraktion 1*, bis 60°/80 mbar: 67,7 g; *Fraktion 2*, 60–64°/67 mbar: 1,7 g; *Fraktion 3*, 64–65°/67 mbar: 24,1 g; Rückstand: 2,0 g. Laut GC bestand *Fraktion 3* aus reinem (99,8%) 7, das somit in 82proz. Ausbeute aus dem Rohprodukt gewonnen wurde.

2-Aminopyridin (8). Man löst 14,3 g (0,34 mol) monomeres Cyanamid in 128,7 g DMF, gibt 0,0515 g (0,1609 mmol) 4 hinzu und saugt die Mischung in einen 500-ml-Autoklaven ein. Man sättigt bei 12 bar und 25° die Lösung mit Acetylen und heizt binnen 13 Min. auf 80° auf. Dabei steigt der Druck auf 28 bar an. Man erhöht die Temp. schrittweise binnen 2 Std. auf 132°, wobei der Druck 41 bar erreicht. Rohprodukt: 146,6 g. Fraktionierte Destillation²⁾ ergibt 127,40 g *Fraktion 1*, 5,90 g *Fraktion 2*, und 12,25 g Rückstand (nicht umgesetztes Cyanamid). *Fraktion 1*: 1,07% (1,36 g, 17,7 mmol) Benzol, 97,9% (124,7 g) DMF und 0,40% (0,51 g, 5,4 mmol) 8. *Fraktion 2*: 1,87% (0,11 g, 1,4 mmol) Benzol, 43,7% (2,6 g) DMF und 54,0% (3,19 g, 33,9 mmol) 8. Ausbeute an 8 bzgl. Nitril-Umsatz: 3,70 g (39,4 mmol, 80,7%); Umsatz Cyanamid: 2,05 g (48,8 mmol, 14,3%); TON: 245; Chemospezifität Pyridin/Benzol = 2,1:1.

2-(Methylthio)pyridin (9; nicht optimiert). Eine Lösung von 0,0485 g (0,1516 mmol) 4 in 158,9 g MeSCN wird in einen 500-ml-Autoklaven eingesaugt. Man sättigt bei 20 bar und 20° mit Acetylen und erhitzt den Autoklaven binnen 87 Min. auf 80°, wobei der Druck auf 37 bar ansteigt. Dann erhöht man die Temp. schritt-

²⁾ H. B. dankt Herrn Dr. R. Rienäcker, MPI für Kohlenforschung, sehr herzlich für die Durchführung dieser destillativen Trennungen.

weise binnen 120 Min. auf 130°. Dabei fällt der Druck langsam auf 48 bar ab. Rohprodukt: 158,0 g. Kondensat: 157,1 g. GC: 0,062% (0,1 g, 1,25 mmol) Benzol, 96,3% (151,3 g, 2072 mmol) MeSCN und 0,7% (1,1 g, 8,8 mmol) **9**. Ausbeute an **9** bzgl. MeSCN: 1,1 g (8,8 mmol, 8,5%); Umsatz MeSCN 7,6 g (104,1 mmol, 4,8%); TON: 58; Chemoselektivität Benzol/Pyridin = 7,0:1.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *H. Bönemann, R. Brinkmann & H. Schenkluhn*, *Synthesis* 1974, 575; b) *H. Bönemann & H. Schenkluhn*, DBP 2416295 (04.04.1974); U.S.P. 4,006,149; c) *H. Bönemann*, *Angew. Chem.* 90, 517 (1978); *ibid.* *Int. Ed.* 17, 505 (1978); d) *H. Bönemann, B. Bogdanovic, W. Brijoux & R. Mynott*, 'Catalysis in Organic Chemistry', Marcel Dekker, New York, 1984; e) *H. Bönemann & W. Brijoux*, 'The Cobalt-Catalyzed Synthesis of Pyridine and its Derivatives' in 'Aspects of Homogeneous Catalysis', Vol. 5, Ed. R. Ugo, D. Reidel, Dordrecht, im Druck.
- [2] a) *Ch. Gard*, Dissertation, Universität Bochum, 1967; *G. Wilke*, *Kagaku Kogyo* 20, 1308, 1310 (1967); b) *S. Otsuka & M. Rossi*, *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 2630; c) *S. Koda, A. Tanaka & T. Watanabe*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1969, 1293.
- [3] *H. Bönemann, W. Brijoux, W. Meurers, R. Mynott, W. v. Philipsborn & T. Egolf*, im Druck.
- [4] *H. Lehmkühl, W. Leuchte & E. Janssen*, *J. Organomet. Chem.* 30, 407 (1971).
- [5] *H. Bönemann & B. Bogdanovic*, *Ger. Pat. Appl.* 32 0550.1 (17.02.1982), *Europ. Patent Appl.* 83101246.3 (10.02.1983) *Studiengesellschaft Kohle m.b.H.*
- [6] a) *A. Nakamura & N. Hagihara*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33, 425 (1960); b) *R. B. King, P. M. Treichel & F. G. A. Stone*, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3593 (1961).
- [7] a) *W. Brijoux*, Dissertation Universität Dortmund, 1979; b) *H. Bönemann, W. Brijoux & K. H. Simmrock*, *Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie* 33, (10), 476–479 (1980).
- [8] *G. E. Herberich, W. Koch & H. Lueken*, *J. Organomet. Chem.* 160, 17 (1978).
- [9] *G. E. Herberich & G. Greiss*, *Chem. Ber.* 105, 3413 (1972).
- [10] *H. Bönemann, B. Bogdanovic, R. Brinkmann, D.-W. He & B. Spliethoff*, *Angew. Chem.* 95, 749 (1983); *ibid.* *Int. Ed.* 22, 728 (1983).
- [11] a) *A. J. Ashe & P. Shu*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1804 (1971); b) *E. Raabe*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1984.
- [12] a) *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Aufl. Vol. 19, S. 591–617. b) *Kirk-Othmer*, *Encyclopedia of Chemical Technology* 19, 454–483.
- [13] *H. Bönemann & M. Samson*, DBP 2840460 (16.09.1978) *Studiengesellschaft Kohle m.b.H.*
- [14] *H. Bönemann*, DOS 3117363.2 (02.05.1981), *Europ. Pat. Appl.* 064268 (28.04.1982) *Studiengesellschaft Kohle m.b.H.*, U.S.P. Appl. 371, 872 (26.4.1982)
- [15] a) *W. Ramsay*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 10, 736 (1877); b) *R. Meyer & A. Tanzen*, *ibid.* 46, 3186 (1913).
- [16] *G. Schomburg, H. Husmann & F. Weeke*, *J. Chromatogr.* 112, 205 (1975).
- [17] a) «TRAC (Technische Regeln Acetylen)», Carl Heymanns Verlag KG, D–5000 Köln; TRAC 203: Kompressoren; TRAC 204: Kapillaren; TRAC 206: Bomben; TRAC 207: Sicherheitseinrichtungen und Rückschlagventile; b) *H. B. Sargent*, 'How to Design a Hazard-free System to Handle Acetylene', *Chem. Eng.* 64, 250 (1957).