

FORSCHUNGSBERICHTE DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN

Nr. 1303

Herausgegeben

im Auftrage des Ministerpräsidenten Dr. Franz Meyers

von Staatssekretär Professor Dr. h. c. Dr. E. h. Leo Brandt

DK 547.7:66.091:661.993

Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Bernhard Fell

Dipl.-Chem. Reinhard Ulbrich

*im Auftrage von Professor Dr.-Ing. habil. Friedrich Asinger
Institut für Technische Chemie
der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen*

Synthesen mit Kohlenmonoxyd

Darstellung von Formamidderivaten und Heterocyclen
durch Umsetzung organischer Stickstoffbasen
mit Kohlenmonoxyd unter Druck



WESTDEUTSCHER VERLAG · KÖLN UND OPLADEN 1964

ISBN 978-3-663-06412-1 ISBN 978-3-663-07325-3 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-07325-3

Verlags-Nr. 011303

© 1964 by Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen

Gesamtherstellung: Westdeutscher Verlag

Inhalt

1. Einleitung	9
1.1 Geschichtlicher Überblick	9
1.2 Aufgabe	10
2. Literaturüberblick	11
2.1 Darstellung N-substituierter Formamide	11
2.11 Reaktion von Aminen mit Formylierungsmitteln	11
2.111 Formylierung mit Ameisensäure oder ihren Salzen	11
2.112 Formylierung mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid	12
2.113 Formylierung mit Ameisensäureestern	12
2.114 Formylierung mit Formamid	13
2.115 Formylierung mit Formylfluorid	14
2.116 Formylierung mit Chloral	14
2.117 Formylierung mit wäßriger Blausäure	14
2.12 Reduktive Formylierung von Nitrilen	14
2.13 Reaktion von Dichlorcarben mit sekundären Aminen	14
2.14 Oxydation tertiärer Amine	15
2.15 Addition von Blausäure an Olefine oder tertiäre Alkohole	15
2.16 Addition von Kohlenmonoxyd an Amine	15
2.2 Darstellung heterocyclischer Verbindungen durch Reaktion von bifunktionellen Aminen mit Ameisensäure oder ihren Derivaten	17
3. Allgemeiner Teil	21
3.1 Abhängigkeit der Reaktion des Kohlenmonoxyds mit Aminen von Druck und Temperatur	21
3.11 Abhängigkeit der Reaktion des n-Butylamins mit Kohlenmonoxyd zu N-Butylformamid vom Druck	21
3.12 Abhängigkeit der Reaktion des Di-n-butylamins und Anilins mit Kohlenmonoxyd von der Temperatur	22
3.2 Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Kontakten ...	24
3.3 Darstellung von Bisformamiden durch Umsetzung von Diaminen mit Kohlenmonoxyd	27

3.31	Umsetzung aliphatischer Diamine	27
3.32	Umsetzung aromatischer Diamine	30
3.4	Darstellung von heterocyclischen Verbindungen durch Umsetzung von bifunktionellen Aminen mit Kohlenmonoxyd	33
3.41	Umsetzung aromatischer ortho-Diaminen	33
3.411	Darstellung von heterocyclischen Fünfringen	33
3.412	Darstellung von heterocyclischen Sechsringen	33
3.4121	1-H-Benzo-[de]-chinazolin (Perimidin)	34
3.4122	1.4- bzw. 3.4-Dihydro-chinazolin	34
3.42	Umsetzung von Aminopyridinen	36
3.43	Umsetzung von o-Aminophenol und o-Aminothiophenol	37
3.431	Darstellung des Benzoxazols	37
3.432	Darstellung des Benzthiazols	38
3.44	Umsetzung von Guanidinen	38
3.441	Darstellung von 2.4-Diamino-s-triazin	39
3.442	Darstellung von 2-o-Toluidino-4-amino-s-triazin	40
3.443	Darstellung von 3-Amino-1-H-1.2.4-triazol	41
3.45	Versuche zur Cyclisierung von aliphatischen Diaminen	41
3.5	Deutung der Reaktionsmechanismen	42
3.51	Mesomere Strukturen und Reaktionsweise des Kohlenmonoxyds	42
3.52	Homogene Katalyse	44
3.53	Mechanismus der durch Alkoholate katalysierten Reaktion von Aminen mit Kohlenmonoxyd	45
3.54	Mechanismus der durch Alkalimetalle katalysierten Reaktion von Aminen mit Kohlenmonoxyd	47
3.55	Mechanismus der Ringschlußreaktion	48
4.	Experimenteller Teil	51
4.1	Beschreibung der Apparaturen	51
4.11	Rührautoklav	51
4.12	Schüttelautoklav	51
4.13	Kleinstautoklav	52
4.2	Versuchsordnung	52
4.3	Versuchsdurchführung (allgemeine Vorschrift)	53
4.4	Abhängigkeit der Reaktion vom Druck	54
4.5	Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur	54
4.6	Vergleichende Kontaktuntersuchungen	55
4.7	Darstellung von Bisformamiden	56

4.71	Aliphatische Bisformamide	56
4.711	Darstellung und Reinigung der aliphatischen Diamine	56
4.7111	cis-1.2-Diamino-cyclohexan	57
4.7112	trans-1.2-Diamino-cyclohexan	57
4.7113	trans, trans-Bis-[4-amino-cyclohexyl]-methan	57
4.712	Umsetzung von aliphatischen Diaminen mit Kohlenmonoxyd ...	59
4.72	Aromatische Bisformamide	60
4.721	1.3-Bis-formamido-benzol	60
4.722	1.4-Bis-formamido-benzol	61
4.723	2.6-Bis-formamido-toluol	61
4.724	Bis-4-[formamido-phenyl]-methan	61
4.8	Darstellung von heterocyclischen Verbindungen	62
4.81	Umsetzung von aromatischen Diaminen	62
4.811	Darstellung von 5-Methyl-benzimidazol	62
4.812	1-Methyl-benzimidazol	63
4.8121	Darstellung von N-Methyl-o-phenylendiamin	63
4.8122	Umsetzung von N-Methyl-o-phenylendiamin	63
4.813	1-H-Naphth-[2.3-d]-imidazol	64
4.8131	Reinigung von 2.3-Diamino-naphthalin	64
4.8132	Umsetzung von 2.3-Diamino-naphthalin	64
4.814	1-H-Benzo-[de]-chinazolin (Perimidin)	65
4.8141	Reinigung von 1.8-Diamino-naphthalin	65
4.8142	Umsetzung von 1.8-Diamino-naphthalin	65
4.815	1.4- bzw. 3.4-Dihydro-chinazolin	65
4.8151	Darstellung von o-Amino-benzylamin	65
4.8152	Umsetzung von o-Amino-benzylamin	66
4.82	Umsetzung von Aminopyridinen	67
4.821	1-H-Imidazo-[4.5-b]-pyridin	67
4.822	2-Formamido-6-amino-pyridin	68
4.823	2-Formamido-pyridin	68
4.824	3-Formamido-pyridin	69
4.825	4-Formamido-pyridin	69
4.83	Umsetzung von o-Aminophenol und o-Aminothiophenol)	69
4.831	Benzoxazol	69
4.8311	o-Formamido-phenol	70
4.832	Benzthiazol	70
4.84	Umsetzung von Guanidinen	71
4.841	2.4-Diamino-s-triazin (Formoguanamin)	71

4.8411	Darstellung der freien Guanidinbase	71
4.8412	Formylguanidin	71
4.8413	2,4-Diamino-s-triazin (Formoguanamin)	71
4.842	2-o-Toluidino-4-amino-s-triazin	72
4.843	3-Amino-1-H-1,2,4-triazol	72
4.8431	Darstellung der freien Aminoguanidinbase	72
4.8432	Umsetzung von Aminoguanidin	72
4.85	Versuche zur Cyclisierung von aliphatischen Diaminen	73
4.851	Umsetzung von Äthylendiamin	73
4.852	Umsetzung von cis-1,2-Diamino-cyclohexan	74
5.	Zusammenfassung	75
6.	Literaturverzeichnis	85