

O REAKCII ALYLALKOHOLU S AMONIAKOM ZA ZVÝŠENÝCH TEPLÔT

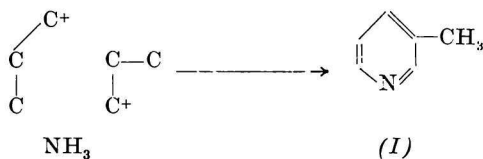
I. JEŽO, K. TIHLÁRIK

Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie Chemického ústavu
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Z odbornej literatúry je známe, že reakciou alylalkoholu s plynným amoniakom za zvýšených teplôt a katalytického účinku niektorých kovov vzniká zmes pyridínových zásad, v ktorých hlavný podiel tvorí β -pikolín [1, 2].

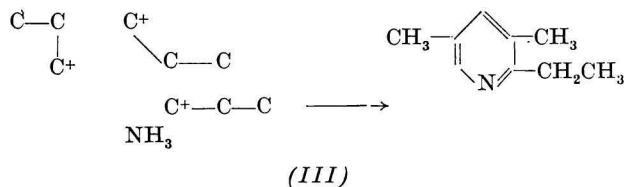
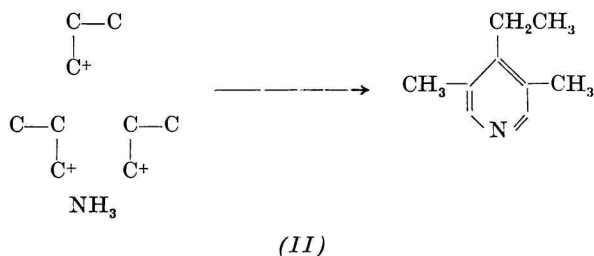
Tejto reakcii sme venovali pozornosť nielen preto, aby sme zvýšili obsah β -pikolínu v reakčnej zmesi, ale aj preto, aby sme zistili, aké iné pyridínové zásady pri reakcii súčasne vznikajú.

Vznik β -pikolínu z amoniaku a 3-uhlíkatej východiskovej látky si možno ľahko predstaviť takto:



kde C^+ je uhlíkový atóm s kyslíkovou väzbou.

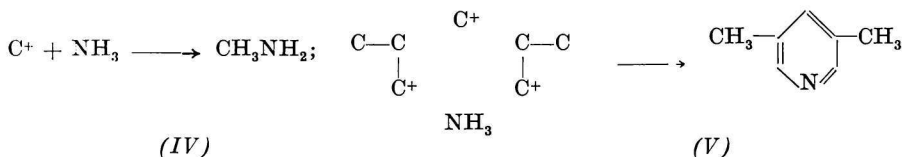
Ďalej možno teoreticky predpokladať vznik aspoň dvoch ďalších vyšších homologov pyridínu, a to:



z ktorých vznik 3,5-dimetyl-4-etylpyridínu (II) sa nám podarilo bezpečne dokázať, kým prítomnosť 2-etyl-3,5-dimetylpyridínu (III) sme v reakčnej zmesi nedokázali.

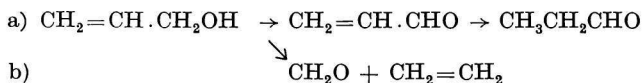
Vzhľadom na skutočnosť, že pri frakčnej destilácii surovej zmesi pyridínových zásad sme v predkvape zistili prítomnosť metylamínu (IV) a vo frakcii

po oddelení β -pikolínu aj 3,5-dimetylpyridín (V), bolo potrebné uvažovať o reakčnom mechanizme, ktorým tieto látky môžu z amoniaku a alylalkoholu za zvýšených teplôt vzniknúť, keďže je samozrejmé, že obidve spomínané látky potrebujú pre svoj vznik bezpodmienečne C^+ (pozri pri I):



Zdá sa, že v danom prípade najlepšie vyhovuje predstava A. E. Čičibabina [3] o rozklade alylalkoholu pri zvýšených teplotách za tvorby C^+ , a to preto, lebo vo východiskovom alylalkohole (alylalkohol čistý, alylalkohol p. a.; Lachema, n. p., Brno) sme nedokázali prítomnosť mravčanu alylnatého [4], teda zlučeninu, ktorá za uvedených reakčných podmienok by tak isto mohla ľahko poskytnúť potrebný C^+ —produkt.

Keďže za daných reakčných podmienok prebieha vlastne Čičibabinova reakcia aldehydov s amoniakom, považovali sme za účelné dokázať v reakčnom prostredí prítomnosť formaldehydu, akroleínu, resp. propiónaldehydu, keďže tieto zlúčeniny musia pri dehydrogenizácii alylalkoholu, resp. pri jeho pyrolyze vzniknúť:



Priebeh reakcií (a, b) v naznačenom smere sme dokázali:

1. niekoľkohodinovým varom východiskovej suroviny s Pd/C-katalyzátorom [5] pod spätným chladičom,

2. prechodom pár alylalkoholu cez Pd/Al₂O₃-katalyzátor za teplôt používaných na vlastnú syntézu pyridínových zásad.

V obidvoch prípadoch sme kvalitatívne dokázali prítomnosť všetkých troch aldehydov a tieto sme identifikovali bežnými metódami na základe známych fyzikálno-chemických konštánt.

Je samozrejmé, že zásadný vplyv na výťažky reakcie alylalkoholu s plyným amoniakom za zvýšených teplôt môžu mať tieto faktory:

- prietoková rýchlosť alylalkoholu cez jednotku množstva katalyzátora,
- molárny pomer alylalkoholu a plynného amoniaku,
- reakčná teplota,
- druh katalyzátora,
- „starnutie“ katalyzátora.

Experimentálne sme zistili, že uvedený predpoklad bol správny, pretože ad a) so stúpajúcou prietokovou rýchlosťou alylalkoholu cez jednotkové množstvo katalyzátora za 1 hodinu množstvo reakciou vzniknutých produktov

najprv stúpa (od 0,18 mólu alylalkoholu do 0,36 mólu alylalkoholu na 50 g katalyzátora za 1 hodinu) a potom pozvoľna klesá;

ad b) optimum reakcie vyjadrené výťažkami destilovateľných pyridínových zásad sa dosiahne pri molárnom pomere alylalkohol: plynný amoniak 1 : 3, kým pri menšom alebo väčšom množstve plynného amoniaku výťažky klesajú;

ad c) v teplotnom rozmedzí od 250 °C do 450 °C najvýhodnejšou sa ukázala teplota okolo 300 °C, keď sa získalo najviac destilovateľných podielov, kým pri teplotách nižších alebo vyšších ako 300—310 °C výťažky podstatne klesli;

ad d) výťažky destilovateľných pyridínových zásad závisia od typu katalyzátora a od druhu materiálu použitej kontaktnej trubice. Tu sa zistilo, že

i) katalyzátory typu kovových kysličníkov či už samy alebo naadsorbované na nejakom nosiči sú zásadne nevyhovujúce, pretože poskytujú destilovateľné podiely maximálne v 5 % výťažkoch,

ii) podstatné zlepšenie výťažkov možno dosiahnuť použitím katalyzátorov pozostávajúcich z elementárnych kovov (Ni, Co, Cu) naadsorbovaných na Al_2O_3 ,

iii) najvýhodnejšie pre danú reakciu sú katalyzátory pripravené z kovov platinového radu, suspendované na Al_2O_3 (Pd, Pt, Os), kde možno získať destilovateľný podiel pyridínových zásad až v ca 36 % výťažkoch,

iv) za použitia medenej kontaktnej trubice možno dosiahnuť približne rovnaké výťažky ako ad iii), pravda, už pri menšom množstve katalyzátora (tu stačí použiť 30 g katalyzátora namiesto 50 g katalyzátora na 20,5 g alylalkoholu za 1 hodinu);

ad e) so vzrastajúcim počtom reakčných hodín klesá aktivita katalyzátora tak, že z maxima asi 31 % destilovateľného podielu (približne pri 6 hodinách reakčnej doby) nastáva po 30 hodinách pokles asi na 1/3 pôvodnej hodnoty.

Experimentálna časť

Všetky body varu a body topenia sú nekorigované.

Pracovný postup

Do železnej trubice, spojenej na jednom konci s prídavacím zariadením, na druhom konci s chladičom, dá sa 50 g Pd/ Al_2O_3 -katalyzátora (20 % Pd) a vyhrej sa v prúde plynného amoniaku na 310 ± 5 °C. Cez vyhriatu trubicu sa potom preháňa zmes pár alylalkoholu a plynného amoniaku tak, aby ich molárny pomer bol 1:3 a aby za 1 hodinu prešlo 20—21 g alylalkoholu cez 50 g katalyzátora.

Keď cez reakčný priestor prejde celkove 116 g (2 móly) alylalkoholu, získa sa 94 g červenohnedo sfarbeného destilátu, ktorý sa okyslí zriedenou kyselinou solnou na pH 1 a potom sa vákuove odparí do sucha. K destilačnému zvyšku sa pridá 250 ml 60 % KOH tak, aby teplota neprekročila 20—25 °C, vylúčený olejovitý podiel sa oddelí a alkalická vrstva sa dôkladne vyextrahuje éterom. Extrakty sa spoja s olejovitým podielom a po vysušení tuhým KOH sa podrobia frakčnej destilácii, pričom sa zachytávajú podiely:

- I. frakcia 30—70 °C
 II. frakcia 90—160 °C
 III. frakcia 49—120 °C/12 mm Hg

I. frakcia je éter, použitý na extrakciu, obsahujúci malé množstvo metylamínu (0,4 g), ktorý bol identifikovaný ako hydrochlorid s b. t._{HCl} = 225 °C; pre CH₆NCl (*M* = 67,52) je Cl_t = 52,30 %, Cl_n = 52,15 %, pričom zmesný bod topenia nevykazoval nijakú depresiu.

II. frakcia poskytla po redestilácii 14,3 g, t. j. 16,9 % (počítané na východiskový alylalkohol) β-pikolinu s b. v. = 142—144 °C; b. t._{pikrát} = 150—151 °C; b. t._{pikrolonát} = 205 °C; b. t._{1/2H₂PtCl₆} = 202 °C (r); *n*_D²⁰ = 1,5044.

Literatúra [6, 7, 8, 9, 10] udáva b. v. = 143,8 °C [6]; b. t._{pikrát} = 149—150 °C [7]; 153 °C [8]; b. t._{pikrolonát} = 205 °C [8]; b. t._{1/2HPtCl₆} = 208 °C (r) [9]; *n*_D²⁴ = 1,5043 [10].

III. frakcia (z niekoľkých pokusov, dovedna 136 g) bola redestilovaná, pričom sa zachytávali tieto frakcie (tab. 1).

Tabuľka 1

Bod varu °C	Výťažok g	Výťažok %
93—144	7,26	5,32
144—154	11,65	8,60
154—164	32,13	23,60
164—178	22,66	16,70
179—205	36,76	27,05
87—225/30 mm Hg	19,70	14,50
zvyšok	5,76	4,23

Získané frakcie sa opäť redestilovali, jednotlivé frakcie sa previedli na pikráty a tieto sa frakčne rozkryštalovali, čím sa získali tieto podiely (tab 2).

Tabuľka 2

Bod varu °C	Výťažok g	Pikrát A b. t. = 150 °C g	Pikrát B b. t. = 232 °C g	Pikrát C b. t. = 156 °C g
93—140	7,26	20,20	—	—
140—150	8,50	26,50	—	—
150—160	16,00	33,60	14,70	—
160—170	14,56	16,40	26,20	—
170—180	13,96	6,50	23,10	5,70
180—190	14,70	—	22,20	16,60
85—93/30 mm Hg	6,32	—	5,45	10,90
93—123/30 mm Hg	21,06	—	—	4,50
spolu	102,36	103,20	91,65	37,70

Získané pikráty (A, B, C) sa rozložili povarením s koncentrovanou kyselinou soľnou, po ochladnutí sa vylúčená kyselina pikrová odfiltrovala, filtrát vyextrahoval éterom a vodný podiel sa vákuovo odparil do sucha. Odparok sa silne zalkalizoval pridaním 60 %-ného KOH, vylúčená zásada sa vyextrahovala éterom a extrakt po vysušení tuhým KOH sa predestiloval. Získalo sa:

- i) z pikrátu A 27,5 g, t. j. 39,6 % β -pikolínu
- ii) z pikrátu B 28,4 g, t. j. 41,0 % 3,5-dimetylpyridínu
- iii) z pikrátu C 13,2 g, t. j. 19,0 % 3,5-dimetyl-4-etylpyridínu, pričom výťažky sú počítané na celkovú váhu zásad po druhej destilácii (b).

3,5-Dimetylpyridín (V)

Tento produkt bol identifikovaný stanovením fyzikálno-chemických konštánt a elementárnou analýzou, pričom sme namerali tieto hodnoty (tab. 3).

Tabuľka 3

		Literatúra [11, 12, 13, 14]
B. v.	= 168—170 °C	170—171 °C [11, 12]
n_D^{20}	= 1,5034	$n_D^{20} = 1,5032$ [13]
B. t. pikrát	= 232 °C	228—238 °C [11]
B. t. H_AuCl_4	= 247 °C (r)	149 °C (r) (?) [11]
B. t. $\frac{1}{2}H_2PtCl_6$	= 254 °C (r)	255 °C (r) [11]
B. t. $HgCl_2 \cdot HCl$	= 168 °C	170 °C [14]
B. t. C^*H_3J	= 141 °C	—

Pre $C_7H_9N \frac{1}{2} H_2PtCl_6$ ($M = 312,15$)

teoreticky	Pt = 31,20 %	N = 4,48 %
zistené	Pt = 30,90 %	N = 4,57 %

Okrem toho sa vykonala oxydácia vzniknutého produktu manganistanom draselným, čím sa získala kyselina dinikotínová s b. t. = 323 °C (literatúra [15] udáva b. t. = 322 °C) a z kryštalizačných lúhov po jej odstránení kyselina 5-metylnikotínová s b. t. = 214 °C (literatúra [14] udáva b. t. = 214—216 °C).

3,5-Dimetyl-4-etylpyridín (II)

Tento produkt bol identifikovaný stanovením fyzikálno-chemických konštánt a elementárnou analýzou, pričom sa namerali tieto hodnoty (tab 4).

Tabuľka 4

		Literatúra [16, 17]
B. v.	= 216—217 °C	219 °C [16]
n_D^{20}	= 1,5065	1,5064 [16]
B. t. pikrát	= 156 °C	156 °C [16]
B. t. H_AuCl_4	= 140 °C	138—140 °C [16, 17]
B. t. $\frac{1}{2}H_2PtCl_6$	= 290—295 °C (r)	> 270 °C (r) [17]

Pre $C_9H_{13}N \cdot \frac{1}{2} H_2PtCl_6$ ($M = 340,20$)

teoreticky	Pt = 28,69 %	N = 4,09 %
zistené	Pt = 28,53 %	N = 4,15 %

Okrem toho sa vykonala oxydácia vzniknutého produktu manganistanom draselným, čím sa získala kyselina 4-etyldinikotínová s b. t. = 261 °C (literatúra [17] udáva b. t. = 261 °C).

Vyhodnotenie

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že opísaným pracovným postupom možno získať celkove:

19,23 g, t. j. 20,70 % β -pikolínu,
 5,10 g, t. j. 7,15 % 3,5-dimetylpyridínu,
 2,36 g, t. j. 2,63 % 3,5-dimetyl-4-etylpyridínu,
 5,50 g, t. j. 5,71 % nedestilovateľného zvyšku, pričom výsledky sú počítané na východiskový alylalkohol.

Zloženie zásaditého podielu, počítané na jeho celkové množstvo, je:

59,7 % β -pikolínu,
 15,8 % 3,5-dimetylpyridínu,
 7,32 % 3,5-dimetyl-4-etylpyridínu,
 17,1 % nedestilovateľného zvyšku.

Vplyv faktorov (a-e) na priebeh reakcie

Pri použití katalyzátorov typu kov/nosič, ako aj katalyzátorov typu kysličník/nosič bola ich koncentrácia ca 20 %.

Reakcia alylalkoholu s plynným amoniakom bola v podstate uskutočnená vyššie uvedeným postupom, pričom

A. pri použití katalyzátorov typu kovových kysličníkov sa pracovalo pri teplote ca 400 °C, pretože nižšie teploty boli pre danú reakciu nedostačujúce, molárny pomer alylalkoholu a plynného amoniaku bol 1:4 a prietoková rýchlosť bola 20 g alylalkoholu za 1 hodinu na 50 g katalyzátora;

B. pri použití katalyzátorov typu kov/ Al_2O_3 sa najvýhodnejšie pracovalo pri teplote 310 °C (pozri graf 3), molárny pomer alylalkoholu a plynného amoniaku bol 1:3 a prietoková rýchlosť bola 20 g alylalkoholu za 1 hodinu na 50 g katalyzátora.

Prietoková rýchlosť alylalkoholu (ad a)

Pri použití Pd/ Al_2O_3 -katalyzátora a za podmienok uvedených ad B sa získala závislosť podľa (tab. 5).

Molárny pomer alylalkoholu a plynného amoniaku (ad b)

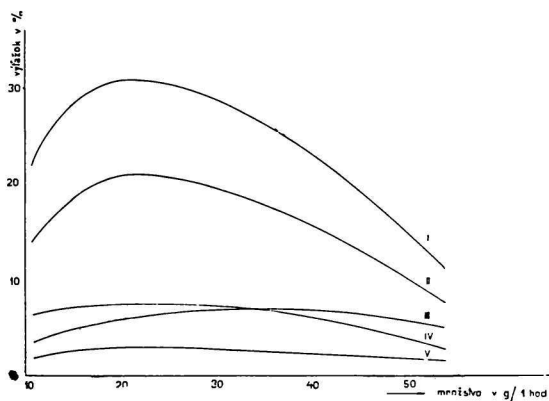
Pri použití Pd/ Al_2O_3 -katalyzátora a za podmienok uvedených ad B sa získala závislosť podľa (tab. 6).

Reakčná teplota (ad c)

Pri použití Pd/ Al_2O_3 -katalyzátora a za podmienok uvedených ad B. sa získala závislosť podľa (tab. 7).

Tabuľka 5

Množstvo alylkoholu v g	Výťažok β -pikolínu v %	Výťažok 3,5-dimetyl- pyridínu v %	Výťažok 3,5-dimetyl- -4-etylpyridí- nu v %	Výťažok definovaných zásad v %
10,6	13,80	6,22	1,73	21,75
20,5	20,70	7,15	2,63	30,48
21,3	20,65	7,05	2,61	30,31
29,0	19,70	6,85	2,40	28,95
40,0	15,20	5,85	1,80	22,85
54,0	7,30	2,13	1,12	10,55

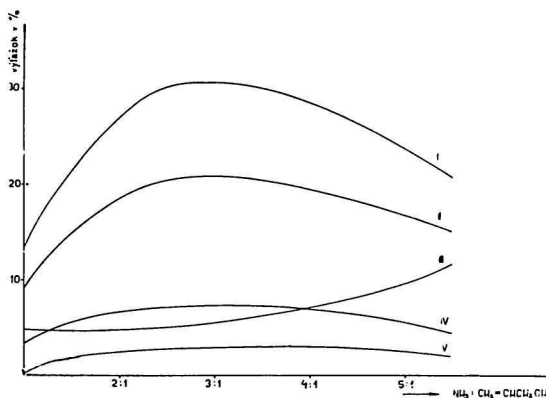


Graf 1. Rýchlosť pridávania alylkoholu.

I — Σ definovaných báz, *II* — β -pikolín, *III* — destilačný zvyšok, *IV* — 3,5-dimetylpyridín, *V* — 3,5-dimetyl-4-etylpyridín.

Tabuľka 6

Alylkohol: :amoniak	Výťažok β -pikolínu v %	Výťažok 3,5-dimetyl- pyridínu v %	Výťažok 3,5-dimetyl- -4-etylpyridí- nu v %	Výťažok definovaných zásad v %
1 1	9,30	3,30	0,98	13,58
1 1,4	13,80	4,95	1,33	20,08
1 2	18,50	6,40	2,19	27,09
1 3	20,70	7,15	2,63	30,48
1 4	19,20	6,76	2,78	28,74
1 5,5	14,70	4,14	1,60	20,44

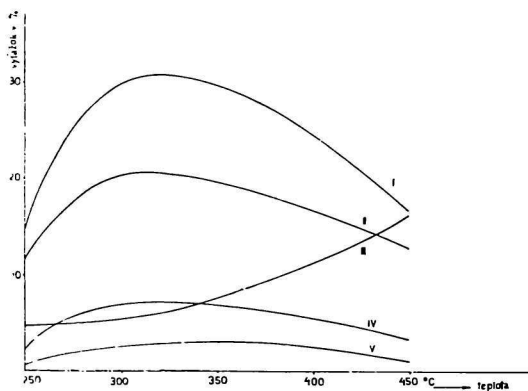


Graf 2. Molárny pomer.

I — Σ definovaných báz, *II* — β -pikolín, *III* — destilačný zvyšok, *IV* — 3,5-dimetylpyridín, *V* — 3,5-dimetyl-4-etylpyridín.

Tabuľka 7

Teplota °C	Výťažok β -pikolínu v %	Výťažok 3,5-dimetylpyridínu v %	Výťažok 3,5-dimetyl-4-etylpyridínu v %	Výťažok definovaných zásad v %
250	11,75	2,22	0,66	14,63
300	20,40	7,00	2,55	29,96
310	20,70	7,15	2,63	30,48
330	20,30	7,05	2,79	30,14
350	19,80	6,95	3,00	29,75
370	18,60	6,40	2,80	27,80
400	16,60	5,60	2,35	24,55
450	12,60	3,18	0,79	16,57



Graf 3. Teplotná závislosť.

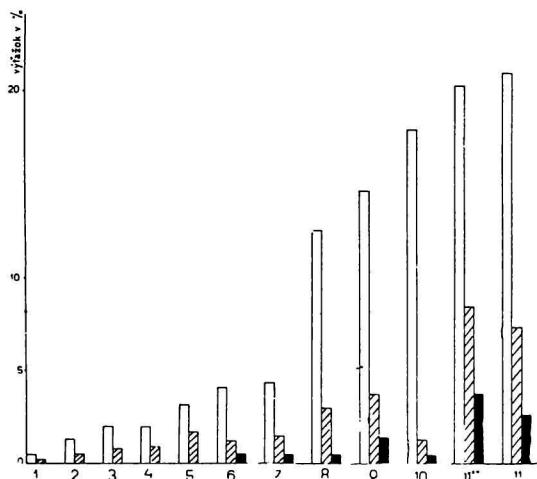
I — Σ definovaných báz, *II* — destilačný zvyšok, *III* — β -pikolín, *IV* — 3,5-dimetylpyridín, *V* — 3,5-dimetyl-4-etylpyridín.

Druh katalyzátora (ad d)

Pri podmienkach uvedených ad A a ad B sa získala takáto závislosť (tab. 8).

Tabuľka 8

Druh katalyzátora	Výťažok β -pikolínu v %	Výťažok 3,5-dimetylpyridínu v %	Výťažok 3,5-dimetyl-4-etylpyridínu v %
1. (CdO + ZnO)/Al ₂ O ₃	0,5	0,2	—
Cd ₃ (PO ₄) ₂	0,5	0,2	—
V ₂ O ₅ /SiO ₂	0,5	0,2	—
WO ₃ /Al ₂ O ₃	0,5	0,2	—
(CuO + CrO)/Al ₂ O ₃	0,5	0,2	—
2. WO ₃ /Al ₂ O ₃	1,3	0,5	—
3. (ZnO + CuO)/Al ₂ O ₃	2,0	0,8	—
4. ZnO/Al ₂ O ₃	2,0	0,9	—
5. Cd ₃ (PO ₄) ₂ /Al ₂ O ₃	3,2	1,7	—
6. Ni/Al ₂ O ₃	4,1	1,3	0,6
7. Co/Al ₂ O ₃	4,4	1,5	0,5
8. Cu/Al ₂ O ₃	12,4	3,0	0,5
9. Pt/Al ₂ O ₃	14,5	3,7	1,4
10. Os/Al ₂ O ₃	17,7	1,3	0,4
11. Pd/Al ₂ O ₃	20,7	7,2	2,6
11 ⁺⁺ . Pd/Al ₂ O ₃ ⁺⁺	20,0	8,3	3,7



Graf 4.

□ β -pikolín
 ▨ 3,5-dimetylpyridín
 ■ 3,5-dimetyl-4-etylpyridín

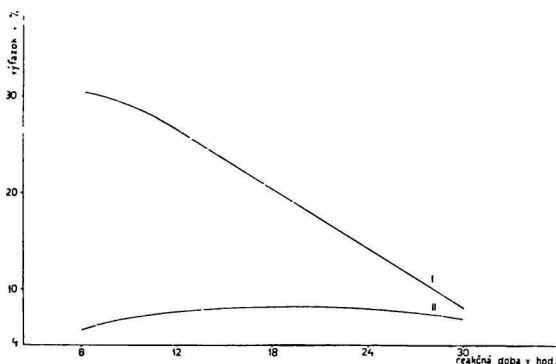
Pri 11^{++} ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3^{++}$) sa použilo 30 g katalyzátora v medenej trubici a pri teplote 310°C prechádzalo 20,5 g alylalkoholu za 1 hodinu.

„Starnutie“ katalyzátora (ad e)

Pri použití $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalyzátora v železnej trubici, teplote 310°C , prietokovej rýchlosti 20,5 g alylalkoholu za 1 hodinu na 50 g katalyzátora a molárnom pomere alylalkoholu a plynného amoniaku 1 : 3 sa získala táto závislosť (tab. 9).

Tabuľka 9

Reakčná doba v hod.	Výťažok destilovateľných zásad v %	Výťažok nedestilovateľného podielu v %
6	30,5	5,71
12	26,6	7,60
18	20,3	8,00
24	14,5	7,20
30	7,9	6,80



Graf 5.

I — destilovateľné bázy, *II* — nedestilovateľný podiel.

Ďakujeme inž. J. Beichtovi, inž. K. Linekovi a inž. C. Peciarovi za analýzy skúmaných látok.

Súhrn

Bola vykonaná reakcia alylalkoholu s plynným amoniakom za zvýšených teplôt a za použitia katalyzátorov typu kyslíčnik/nosič, soľ a kov/nosič, pričom sa preskúmala závislosť výťažkov pyridínových zásad od týchto faktorov:

- prietokovej rýchlosti alylalkoholu,
- molárneho pomeru alylalkoholu a plynného amoniaku,
- reakčnej teploty,
- druhu katalyzátora,
- „starnutia“ katalyzátora.

Pri teplote 310 °C, prietokovej rýchlosti 20,5 g alylalkoholu za 1 hodinu na 50 g katalyzátora a použití Pd/Al₂O₃-katalyzátora v železnej trubici sa získalo celkove 36,19 % bázičského podielu, z čoho 59,70 % je β-pikolínu, 15,80 % 3,5-dimetylpyridínu, 7,32 % 3,5-dimetyl-4-etylpyridínu a 17,10 % nedestilovateľných látok.

Napokon sa zistilo, že pre danú reakciu najlepšie vyhovuje Pd/Al₂O₃-katalyzátor v medenej trubici pri teplote 310 °C, prietokovej rýchlosti 20,5 g alylalkoholu za 1 hodinu na 30 g katalyzátora a molárnom pomere alylalkoholu a plynného amoniaku 1 : 3.

O РЕАКЦИИ АЛИЛОВОГО СПИРТА С АММИАКОМ ПРИ ВЫСШИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. ЕЖО, К. ТИХЛАРИК

Отделение фармацевтической химии и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Bratislave

Выводы

Провелась реакция алилового спирта с газообразным аммиаком при повышенной температуре и при применении катализаторов типа окись/носитель, соль и металл/носитель, причем была исследована зависимость выходов щелочей пиридина на следующих факторах:

- а) проточной скорости алилового спирта,
- б) молярном отношении алилового спирта и газообразного аммиака,
- в) температуре реакции,
- г) роде катализатора,
- д) «старении» катализатора.

При температуре 310 °C, проточной скорости 20,5 г алилового спирта в течении часа на 50 г катализатора и применении Pd/Al₂O₃ катализатора в железной трубке приобрелось в общем 36,19 % щелочной части, из чего 59,70 % β-пиколина, 15,80 % 3,5-диметилпиридина, 7,32 % 3,5-диметил-4-этилпиридина и 17,10 % не перегоняющихся веществ.

Наконец определилось, что данной реакции удовлетворяет лучше всего Pd/Al₂O₃ катализатор в медьной трубке при температуре 310 °C, с проточной скоростью 20,5 г алилового спирта в течении часа на 30 г катализатора, при молярном отношении алилового спирта и газообразного аммиака 1 : 3.

Поступило в редакцию 26. 2. 1958 г.

ÜBER DIE REAKTION VON ALLYLALKOHOL MIT AMMONIAK BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN

I. JEŽO, K. TIHLÁRIK

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die Reaktion des Allylalkohols mit gasförmigem Ammoniak bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, u. zw. unter Verwendung von Katalysatoren des Typs Oxyd/Trägerstoff, Salz und Metall/Trägerstoff, wobei die Abhängigkeit der Ausbeuten an Pyridinbasen an folgenden Faktoren überprüft wurde:

- a) an der Durchflussgeschwindigkeit des Allylalkohols,
- b) am Molverhältnis des Allylalkohols und des gasförmigen Ammoniaks,
- c) an der Reaktionstemperatur,
- d) an der Sorte des Katalysators,
- e) an den „Alterungen“ des Katalysators.

Bei einer Temperatur von 310 °C, einer Durchflussgeschwindigkeit von 20,5 g Allylalkohol in 1 Stunde, auf 50 g Katalysator und bei Verwendung von Pd/Al₂O₃ als Katalysator, in einem Eisenrohr, wurden im ganzen 36,19 % basischer Anteil erhalten, der sich zusammensetzt aus: 59,70 % β-Picolin, 15,80 % 3,5-Dimethylpyridin, 7,32 % 3,5-Dimethyl-4-äthylpyridin und 17,10 % nichtdestillierbaren Stoffe.

Schliesslich wurde festgestellt, dass für die gegebene Reaktion am besten der Pd/Al₂O₃ Katalysator in einer Kupferröhre bei einer Temperatur von 310 °C, einer Durchflussgeschwindigkeit von 20,5 g Allylalkohol/Stunde auf 30 g Katalysator und bei einem Molverhältnis von Allylalkohol zu gasförmigem Ammoniak 1 : 3 entspricht.

In die Redaktion eingelangt den 26. 2. 1958

LITERATÚRA

1. US patent 2 603 645 Shell Development Co (1952); US patent 2 605 264 Shell Development Co (1952). — 2. Čs. patentová prihláška. — 3. Tschitschibabin A. E., Oparina M. P., J. prakt. Chem. (2) 107, 145 (1924). — 4. Lukeš R., súkromné oznámenie. — 5. Zelinsky N. D., Turowa-Pollak M. B., Ber. 58, 1295 (1925). — 6. Heap J. G., Jones W. J., J. Am. Chem. Soc. 43, 1930 (1921). — 7. Coulson E. A., Jones J. I., J. Soc. Chem. Ind. 65, 169 (1946). — 8. Hackman J. T., Wibaut J. P., Gitsels H. P., Rev. trav. chim. 62, 229 (1943). — 9. Eguchi T., Bull. Chem. Soc. Japan 3, 229 (1928); Zbl. 1929, I, 330. — 10. Brühl G., Z. physik. Chem. 16, 216 (1895).
11. Ahrens F. B., Gorkow R., Ber. 37, 2064 (1904). — 12. Tsudo K., Ikenava N., Takasaki R., Yamakawa Y., Pharm. Bull. (Japan) 1, 142 (1953); C. A. 50, 13895 (1956). — 13. Eguchi T., Bull. Chem. Soc. Japan 3, 231 (1928); Zbl. 1929, I, 330. — 14. Dürkopf E., Göttsch H., Ber. 23, 1111, 1114 (1890). — 15. Meyer H., Tropsch W. Monatsh. 35, 209 (1914) — Eckert A., Loria S., Monatsh. 38, 239 (1917). — 16. Tschitschibabin A. E., Oparina M. P., J. Russ. Phys. Chem. Ges. 54, 428 (1922); Zbl. 1923, III, 1026. — 17. Witkopf B., J. Am. Chem. Soc. 70, 3713 (1948).

Došlo do redakcie 26. 2. 1958