

findet sich darin reichlicher als im Ausgangsmaterial, während die Menge des Glycerids der Stearinsäure herabgesetzt ist.

2 g Oleomargarine mit der Jodzahl 48,5, von salbenartiger Konsistenz, wurden emulgiert, mit 0,081 g kolloidalem Palladium (= 0,05 g Pd) und Wasser gemischt und auf 21 ccm verdünnt. Zuerst in der Kälte, nach Verlauf einer Stunde bei 50° wurden innerhalb 17½ Stunden im Ganzen 128,25 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) absorbiert. Theoretisch erforderliche Wasserstoffmenge = 84,9 ccm.

Das in quantitativer Ausbeute erhaltene, reduzierte Fett war weiß, spröde, krystallinisch, fast geschmacklos, erweichte bei 47° und war bei 55° geschmolzen; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Jodzahl betrug 1,2.

241. C. Paal und Josef Gerum: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. VI. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 20. April 1909; mitget. in d. Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

In unserer 3. Mitteilung¹⁾ haben wir über die durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Platin bewirkte Reduktion ungesättigter Säuren berichtet und bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß wir das Verfahren auch auf andere reduktionsfähige, organische Verbindungen angewendet haben. Die Reduktion verläuft je nach der Natur der betreffenden organischen Substanzen und der angewandten Platinmetall-Hydrosole in wäßriger oder alkoholisch-wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur mehr oder minder leicht und vollständig. Die Einwirkung des Wasserstoffs geschieht durch Vermittlung der flüssigen Platinmetallhydrosole, welche das Gas adsorbieren und auf die zu reduzierenden Verbindungen übertragen. Auf diese Weise können durch sehr kleine Mengen des Kolloids große Quantitäten Wasserstoffs zur Einwirkung gebracht werden.

Nachstehend berichten wir über die katalytische Reduktion des Benzonitrils, Benzaldehyd-cyanhydrins und Benzaldoxims unter Anwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ dargestellten Palladiums.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2273 [1908].

²⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].

Benzonitril.

Das Nitril wird durch Zink und Salzsäure nach Mendius¹⁾, durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung nach E. Bamberger und Lodter²⁾ zu Benzylamin reduziert. Di- und Tribenzylamin entstehen hierbei nicht. Brunner und Rapin³⁾ reduzierten u. a. auch Benzonitril in neutraler, vermutlich⁴⁾ wäßrig-alkoholischer Lösung mittels verkupfertem Magnesium und gelangten hierbei zu Mono- und Dibenzylamin und Benzaldehyd neben Diphenyl-äthylenimin. Sabatier und Senderens⁵⁾ erhielten durch Leiten eines Gemisches von Benzonitril-Dämpfen und Wasserstoff über auf 200° erhitztes, feinverteiltes Nickel Ammoniak und Toluol, während aliphatische Nitrile unter diesen Versuchsbedingungen ein Gemisch der betreffenden primären, sekundären und tertiären Basen lieferten. Frebault⁶⁾ bekam dagegen unter ähnlichen Bedingungen aus Benzonitril Mono- und Dibenzylamin.

Unsere Reduktionsversuche, bei welchen eine wäßrig-alkoholische Lösung des Nitrils in Anwendung kommen mußte, da festes Palladiumhydrosol (l. c.) von absolutem Alkohol nicht gelöst wird, ergaben Mono- und Dibenzylamin, Ammoniak und wenig Benzaldehyd.

Sabatier und Senderens erklären das bei ihren Nitril-Reduktionsversuchen beobachtete, gleichzeitige Auftreten von primärer, sekundärer und tertiärer Base durch eine bei der hohen Versuchstemperatur stattfindende Abspaltung von Ammoniak aus dem primär entstehenden Alkylamin, $R.NH_2$ (l. c.). Da unsere Versuche bei Zimmertemperatur verlaufen, kann vorstehende Erklärung für die von uns bei der katalytischen Reduktion des Benzonitrils beobachteten Erscheinungen nicht herangezogen werden.

Unsere Befunde, wie auch die schon erwähnten von Brunner und Rapin (l. c.) weisen vielmehr darauf hin, daß in der ersten Phase der Reduktion sich 2 Atome Wasserstoff an den $-C \equiv N$ -Rest anlagern unter Bildung von Benzylidenimid (Benzalimin), $C_6H_5.CH=NH$, welches sich nach der schönen Untersuchung von M. Busch⁷⁾ bei Anwesenheit von Wasser in Benzaldehyd und Ammoniak spaltet, die sich ihrerseits mehr oder minder vollständig zu Hydrobenzamid

1) Ann. d. Chem. **121**, 144.

2) Diese Berichte **20**, 1703 [1887].

3) Chem. Zentralbl. **1908**, II, 677.

4) In vorstehendem Referat fehlen nähere Angaben über die Versuchsausführung. Die Originalmitteilung von Brunner und Rapin ist uns leider nicht zugänglich.

5) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 800 und Compt. rend. **140**, 482.

6) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1540 und Compt. rend. **140**, 1036.

7) Diese Berichte **29**, 2143 [1896].

bierende Oberfläche der Pd-Mischung zu vergrößern, wurde die Bürette in annähernd horizontale Lage gebracht. Die Aufnahme des Wasserstoffs ging anfangs rasch vor sich, verlangsamte sich allmählich, und nach 13 Stunden waren erst 30.5 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden, worauf der Prozeß zum Stillstand kam, obwohl noch reichlich Wasserstoff vorhanden war. Da wir gelegentlich anderer Versuche die Beobachtung gemacht hatten, daß auf Zusatz frischen Wasserstoffs die Katalyse wieder einsetzte, wurde der noch vorhandene Wasserstoff aus der Bürette entfernt und durch neuen ersetzt. Tatsächlich begann nun die Adsorption von neuem, und in 5¼ Stunden waren 37.76 ccm Wasserstoff und nach abermaliger Neufüllung der Bürette in 12 Stunden noch weitere 52.12 ccm, also im ganzen 120.38 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), verbraucht worden. Da bei Anwendung von 0.5 g Nitril 108 ccm Wasserstoff (Normalvol.) 2 Atomen Wasserstoff entsprechen, wurde nun der Versuch abgebrochen. Die alkoholisch-wäßrige Lösung zeigte starken Ammoniak-Geruch. Nachdem der Alkohol im luftverdünnten Raum verdunstet worden war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zur Bindung basischer Produkte angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein nach Benzonitril riechendes Öl, welchem durch Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung kein Benzaldehyd entzogen werden konnte.

Die saure, wäßrige Lösung filtrierten wir vom ausgeschiedenen Palladium ab, und schüttelten das alkalisch gemachte Filtrat von neuem mit Äther aus.

Der basische Verdunstungsrückstand, mit Salzsäure behandelt, erwies sich als ein Gemisch von salzsaurem Mono- und Dibenzylamin. Es war somit, obwohl nur die Hälfte des zur vollständigen Hydrierung erforderlichen Wasserstoffs zur Wirkung gelangte, der Prozeß doch über die erste Reduktionsstufe (Benzalimin) hinausgegangen, während ein Teil des Nitrils unangegriffen blieb.

II. Um die Hydrierung zu beschleunigen, haben wir diesen Versuch im »Schüttelrohr« vorgenommen.

In Anwendung kamen 1 g Benzonitril in 10 ccm Alkohol und 0.226 g kolloidales Palladium (= 0.1 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Nachdem das Schüttelrohr und die damit verbundene Gasbürette mit reinem Wasserstoff gefüllt worden waren, wurde die Lösung in ersteres eingesaugt, worauf sofort die Hydrierung begann. Während in den ersten 10 Minuten nur 6 ccm Wasserstoff verschwanden, trat dann Beschleunigung der Adsorption ein und wurden während des Schüttelns 8–10 ccm Wasserstoff, in der Ruhe 3–4 ccm Wasserstoff, in der Minute adsorbiert. Gegen Ende der Reduktion verlangsamte sich die Wasserstoff-Aufnahme. Hierbei zeigte sich die eigentümliche Erscheinung, daß wiederholt auch beim Schütteln keine Gasaufnahme mehr erfolgte, bis dann nach längerer oder kürzerer Zeit die Adsorption wieder einsetzte.

Nach Aufnahme von 442.2 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) innerhalb 2 Tagen war die Reduktion definitiv beendet, in Übereinstimmung mit der theoretisch für die Reduktion von 1 g Nitril erforderlichen Menge von 432 ccm Wasser-

stoff. Der Überschuß von 10 ccm Wasserstoff war am Ende des Versuchs als flüssiges Palladiumwasserstoffhydrosol vorhanden.

Die Verarbeitung der stark nach Ammoniak riechenden Reduktionsflüssigkeit geschah in der bei Versuch I angegebenen Art. Aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung konnte durch Extraktion mit Äther ein nichtbasisches, öliges, nach Benzaldehyd riechendes Produkt in geringer Menge erhalten werden, welches, mit Hydrazinsulfatlösung geschüttelt, das bei 95° schmelzende Benzalazin lieferte.

Damit war das Vorhandensein des Benzaldehyds sicher nachgewiesen. Dem sauren, wäßrigen Filtrat vom ausgeschiedenen Palladium entzog Äther nach dem Alkalisieren die basischen Reduktionsprodukte. Auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zum getrockneten, ätherischen Extrakt fiel ein weißes krystallinisches Chlorhydrat aus, welches, aus wenig Wasser umkrystallisiert, reines salzsaures Dibenzylamin in Form schöner, weißer Nadeln vom Schmp. 257°—258° lieferte.

0.0788 g Sbst.: 0.0482 g AgCl.

$C_{14}H_{15}N.HCl$. Ber. HCl 15.59. Gef. HCl 15.52.

Ausbeute 0.5 g.

Die ätherische Mutterlauge von dem mit alkoholischer Salzsäure ausgefällten Salz und die von der Krystallisation des salzsauren Dibenzylamins aus Wasser resultierende Mutterlauge wurden eingedunstet und die krystallinisch erstarrenden, bei 205—240° schmelzenden Rückstände vereinigt. Sie bestanden aus einem Gemenge von salzsaurem Benzylamin mit wenig Dibenzylaminsalz. Um ersteres zu identifizieren, haben wir das Salzgemisch in Wasser gelöst und mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt. Das krystallinisch erstarrende Benzoylierungsprodukt lieferte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reines Benzoyl-benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, in weißen Nadeln vom Schmp. 106°.

0.0987 g Sbst.: 0.29 g CO_2 , 0.0562 g H_2O .

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. C 79.62, H 6.16.

Gef. » 80.13, » 6.33.

Von der Überlegung ausgehend, daß bei der katalytischen Hydrierung in saurer Lösung die intermediäre Entstehung des Benzalimins sich durch seine Spaltungsprodukte Benzaldehyd und Ammoniak würde nachweisen lassen, wurde der folgende Versuch angestellt, bei welchem Palladiumschwarz verwendet wurde, weil das nach Paal und Amberger dargestellte kolloidale Palladium durch Säuren als festes Hydrosol in Kombination mit freier Protalbinsäure ausgefällt wird (l. c.).

III. Die Hydrierung geschah in der bei Versuch II angegebenen Weise mit 1 g Benzonitril, 20 ccm 50-prozentigem Alkohol, 0,3 g Palladiumschwarz und 1 g Schwefelsäure.

Die Übertragung des Wasserstoffs durch das Palladiumschwarz auf das Nitril verlief weit langsamer wie durch kolloidales Palladium, obwohl von ersterem die dreifache Menge angewendet wurde. Unter ständigem Schütteln der Schüttelröhre verschwanden in 3 Tagen 494 ccm Wasserstoff (Normalvol.). Die saure, alkoholisch-wäßrige Lösung gab nach dem Verdunsten des Alkohols und Ausschütteln mit Äther ein Produkt, das mit Hydrazinsulfat nicht reagierte und im wesentlichen Benzylalkohol, das Reduktionsprodukt des Benzaldehyds, enthielt. Die basischen Reduktionsprodukte, in angegebener Weise isoliert, bestanden aus einem Gemisch von Mono- und Dibenzylamin und Ammoniak. Die Chlorhydrate der Benzylbasen wogen 0,4252 g. Mehr als die Hälfte des Nitrils war also zu nichtbasischen Verbindungen (Benzylalkohol) reduziert worden.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde Dibenzylamin-chlorhydrat vom Schmp. 257–258° erhalten.

0,0864 g Sbst.: 0,0525 g AgCl.

$C_{14}H_{13}N.HCl$. Ber. HCl 15,59. Gef. HCl 15,42.

In der Mutterlauge vom Salz der Dibenzylbase fand sich das Benzylamin-chlorhydrat, welches als bei 106° schmelzende Benzoylverbindung identifiziert wurde.

Benzaldehyd-cyanhydrin (*akt.* Mandelsäurenitril).

Einen unerwarteten Verlauf nahm die katalytische Hydrogenisation des Benzaldehyd-cyanhydrins. An Stelle der erwarteten Alkoholbasen wurden als Hauptprodukte der Reduktion Mono- und Dibenzylamin, Ammoniak und Benzylalkohol gefunden. Die Entstehung dieser Produkte ist nur möglich, wenn das Oxynitril in wäßrig-alkoholischer Lösung eine mehr oder minder vollständige Dissoziation in Benzaldehyd und Blausäure erfährt und letztere unter Ammoniak-Bildung tiefgreifend reduziert wird. Ammoniak und Benzaldehyd können sich dann zu Hydrobenzamid vereinigen, das bei der Hydrierung die primäre und sekundäre Benzylbase liefert. Benzylalkohol entsteht aus dem der Kondensation zu Hydrobenzamid entgangenen Benzaldehyd. Für die Richtigkeit dieser Deutung des Hydrierungsvorganges spricht das Vorhandensein von freiem Ammoniak in der Reduktionsflüssigkeit. Daß bei diesem Prozeß die Blausäure reduziert wird, ist um so auffallender, als aus Versuchen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. W. Hartmann angestellt hat, hervorgeht, daß Blausäure ein starkes Katalysatorgift für kolloidales Palladium darstellt, seine Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff lähmt und dessen Übertragung auf reduktionsfähige Substanzen mehr oder minder vollständig verhindert.

1.5 g Benzaldehyd-cyanhydrin in 15 ccm Alkohol wurden mit 0.679 g kolloidalem Palladium (= 0.3 g Pd) in 15 ccm Wasser gelöst, gemischt und im Schüttelrohr in der beschriebenen Weise mit Wasserstoff behandelt. Nach 5 Tagen waren 469.9 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden, worauf keine weitere Wasserstoff-Aufnahme mehr stattfand. Die Verarbeitung der stark nach Ammoniak riechenden Reduktionsflüssigkeit geschah wie beim hydrierten Benzonitril. Der mit verdünnter Schwefelsäure übersättigten Lösung entzog Äther eine farblose, nicht basische, ziemlich konsistente, farblose Flüssigkeit, die bei der Destillation einen geringen Rückstand hinterließ. Das Destillat enthielt noch Spuren einer stickstoffhaltigen Substanz und gab bei der Analyse annähernd auf Benzylalkohol stimmende Werte.

0.1806 g Sbst.: 0.5054 g CO₂, 0.116 g H₂O.
 C₇H₈O. Ber. C 77.77, H 7.40.
 Gef. » 76.32, » 7.13.

Aus dem sauren Filtrat vom ausgefallten Palladium wurden hierauf die Basen mit Natronlauge frei gemacht, ebenfalls mit Äther extrahiert und in die Chlorhydrate übergeführt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser resultierte das bei 257° schmelzende Dibenzylamin-chlorhydrat.

0.0584 g Sbst.: 0.0356 g AgCl.
 C₁₁H₁₅N.HCl. Ber. HCl 15.59. Gef. HCl 15.47.

Aus der Mutterlauge vom auskrystallisierten Dibenzylaminsalz wurde durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge das aus verdünntem Alkohol in bei 106° schmelzenden Nadeln krystallisierende Benzoylderivat des Benzylamins erhalten.

Schließlich gewannen wir durch Auskochen des mit Schwefelsäure gefällten Palladiums mit Alkohol einen eisblumenartig krystallisierenden Körper, dessen Menge jedoch für eine Untersuchung nicht ausreichte.

Benzaldoxim.

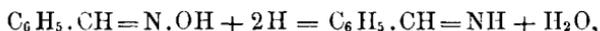
Durch Reduktion des Benzaldoxims in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure erhielt H. Goldschmidt¹⁾ Benzylamin in guter Ausbeute. Mailhe²⁾ gelangte bei einem Hydrogenisationsversuch, als er Benzaldoxim in Dampfform mit Wasserstoff bei 220—230° über Nickel oder Kupfer leitete, zu Benzonitril, Benzoesäure und Wasser.

Bei der Hydrierung des Benzaldoxims in alkoholisch-wässriger Lösung mittels kolloidalem Palladium und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bekamen wir dieselben Spaltungs- und Reduktionsprodukte wie bei der analogen Reduktion des Benzonitrils, nämlich Benzaldehyd, Ammoniak und Mono- und Dibenzylamin. Die

¹⁾ Diese Berichte **19**, 3232 [1886].

²⁾ Chem. Zentralbl. **1905**, II, 392 u. Compt. rend. **140**, 1691.

Entstehung dieser Körper erklärt sich durch die Annahme, daß das Oxim zuerst zu Benzal-imin reduziert wird:



welches den schon erwähnten Zerfall in Benzaldehyd und Ammoniak erfährt, die sich z. T. zu Hydrobenzamid vereinigen. Dieses liefert, darn bei weiterer Hydrierung die Benzylbasen.

In eine mit Wasserstoff gefüllte Gasbürette, welche Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthielt, wurde ein Gemisch von 0.578 g Benzaldoxim in 5 ccm Alkohol und 0.0802 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd), in 5 ccm Wasser gelöst, eingesaugt. Nachdem in 3 Stunden 70 ccm Wasserstoff adsorbiert waren, trat Ausflockung des kolloidalen Palladiums ein und zwar scheidete sich infolge der Säurewirkung des Aldoxims die Adsorptionsverbindung von festem Palladiumhydrosol mit freier Protalbinsäure aus; denn nachdem etwas verdünnte Natronlauge eingesaugt worden war, löste sich das Kolloid wieder zur ursprünglichen Kombination von flüssigem Palladiumhydrosol mit protalbinsäurem Natrium. Nun fand auch von neuem Wasserstoff-Adsorption statt. Nachdem im ganzen 130.7 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen worden waren, trat abermals Ausflockung ein. Der Versuch wurde nun unterbrochen, obwohl erst partielle Hydrierung eingetreten war, damit eventuell entstandener Benzaldehyd nachgewiesen werden konnte.

Zur vollständigen Hydrogenisation würde die angewandte Menge Aldoxim 212.4 ccm Wasserstoff erfordert haben. Die aus der Bürette herausgespülte Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols schwach erwärmt, wobei sie sich infolge Ausscheidung eines Gemisches von Benzaldoxim und Benzaldehyd, die durch verdünnte Natronlauge getrennt wurden, trübte. Ammoniak konnte ebenfalls in der Lösung nachgewiesen werden. Das alkalisch gemachte Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand erstarrte mit Salzsäure zu einer Krystallmasse von salzsaurem Mono- und Dibenzylamin. Letzteres, durch Umkrystallisieren aus Wasser isoliert und gereinigt, schmolz bei 255—256°.

0.0582 g Sbst.: 0.0358 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$. Ber. HCl 15.59. Gef. HCl 15.61.

Aus der Mutterlauge vom umkrystallisierten Salz der Dibenzylbase erhielten wir durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge das Benzoylderivat des Benzylamins, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 105—106° schmolz.