

324. Wl. Gulewitsch: Über die katalytische Reduktion von Oximen in Gegenwart von kolloidalem Palladium.

[Aus d. Mediz.-chem. Laborat. d. 1. Staatsuniversität Moskau und aus d. Abteil. für biol. Chem. d. Russisch. wissensch.-chem. Instituts.]

(Eingegangen am 9. August 1924.)

I. Einleitung.

Die weiter unten mitgeteilten Untersuchungen wurden durch das Aufsuchen eines neuen Verfahrens zur Synthese von β -, γ - usw. Aminosäuren veranlaßt. Das zusammen mit A. Anziegin¹⁾ ausgearbeitete bequeme Verfahren gestattet nun die Darstellung dieser Aminosäuren durch die Elektroreduktion von Estern der Oximino-säuren. In der Absicht, noch zu vereinfachen, habe ich versucht, die Reduktion der Oximinoester durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium herbeizuführen. Ganz unerwartet erwies sich aber die katalytische Reduktion, welche ausgezeichnete Resultate bei verschiedenen Klassen von organischen Verbindungen liefert, beim Oxim des Acetessigesters als unbrauchbar, und auch die Oxime des Acetons und des Methyl-äthyl-ketons waren katalytisch nicht zu reduzieren²⁾, während diese zwei Oxime bei der Elektroreduktion gute Ausbeuten an den entsprechenden Aminen liefern, wie die Untersuchungen von J. Tafel und E. Pfeffermann³⁾ und von N. Pelgunof⁴⁾ gezeigt haben. In der Literatur habe ich nur eine Untersuchung über die katalytische Reduktion von Oximen in Gegenwart von Palladium gefunden, nämlich die Untersuchung von C. Paal und J. Gerum⁵⁾ die Reduktion von Benzaldoxim betreffend, welches dabei Benzylamin und Dibenzylamin lieferte; bei der Hydrierung der Oxime alkylierter Cyclohexanone in Gegenwart von kolloidalem Platin erhielt A. Skita⁶⁾ die entsprechenden cyclischen Amine. Um so merkwürdiger war das negative Verhalten, welches die Oxime von Acetessigester, Aceton und Methyl-äthyl-keton der katalytischen Reduktion gegenüber gezeigt haben. Bei dieser Sachlage schien es mir interessant, die Untersuchung auf Oxime der anderen Ketone und der Aldehyde auszudehnen.

Die von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen haben gelehrt, daß verschiedene Oxime eine ausgesprochene Individualität in ihrem Verhalten gegenüber der Hydrierung in Gegenwart von Palladium

¹⁾ Die Mitteilung darüber wird in der Zeitschr. f. physiol. Chem. veröffentlicht werden.

²⁾ Die Ergebnisse dieser Untersuchungen habe ich am 11. Oktober 1922 in der Sitzung der chemischen Abteilung der Ges. d. Freunde d. Naturwiss. in Moskau mitgeteilt.

³⁾ B. 35, 1514 [1902] (die Elektroreduktion des Acetoxims).

⁴⁾ Diese Untersuchungen wurden auf meine Veranlassung im Laboratorium für organische Chemie des Moskauer Kommerzinstituts ausgeführt.

⁵⁾ B. 42, 1554 [1909]. Die Abhandlung von K. W. Rosenmund und E. Pfankuch (B. 55, 2357 [1922]) über die katalytische Reduktion des Oxims des Gallusaldehyds in Gegenwart von Palladium war damals noch nicht veröffentlicht. In der Untersuchung von G. Mignonac (C. r. 170, 936 [1920]) über die Bildung der Ketimine als Zwischenprodukte bei der Reduktion von Oximen diente als Katalysator Nickel bei Zimmertemperatur, während früher die Oxime der Reduktion über Nickel bei 180—220° unterworfen wurden (P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, 58 [1914]).

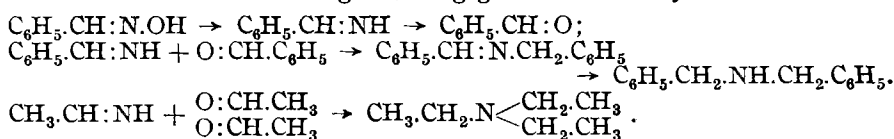
⁶⁾ A. 427, 255 [1922], 431, 1 [1923]; B. 56, 2234 [1923].

bei genau gleichartigen Bedingungen zeigen. Die von uns bis jetzt untersuchten Oxime lassen sich in dieser Hinsicht in folgende Gruppen einteilen: I. Die Oxime von Acetessigester, Aceton, Methyl-äthyl-ke-ton, Acetophenon und Dibenzylketon werden nicht oder kaum reduziert. II. Die Reduktion von Benzophenon-oxim gab Benzhydrilamin, wobei somit N:OH in NH₂ überging. III. Aus Benzaldoxim entstand ein Gemenge von Benzylamin und Dibenzylamin. IV. Als Reduktionsprodukte von Acetaldoxim und Propionaldoxim erwiesen sich ausschließlich die entsprechenden tertiären Amine.

Aus den von uns ausgeführten Versuchen folgt somit, daß Oxime vom Typus (R)(R')C:N.OH zur Hydrierung in Gegenwart von Palladium unfähig sind, außer dem Benzophenon-oxim, wo C:N.OH mit zwei Phenylradikalen unmittelbar verknüpft ist, während die Oxime mit dem Radikal CH:N.OH reduziert werden, wobei der Reduktionsverlauf verschieden ist, je nachdem dieses Radikal mit einem Alkyl oder Aryl verknüpft ist. Unsere Untersuchungen über das Verhalten von Benzaldoxim stimmen mit den von Paal und Gerum⁶⁾, wie auch mit den von Rosenmund und Pfankuch⁷⁾ erhaltenen Resultaten überein. Das von Rosenmund und Pfankuch⁵⁾ untersuchte Gallusaldoxim lieferte bei der katalytischen Reduktion Digallylamin, während aus dem Acetat dieses Oxims Gallylamin erhalten wurde. Aus Cyclohexanon-oximen entstanden primäre Amine⁶⁾.

Die Bildung von primären Aminen bei der katalytischen Reduktion von Oximen versteht sich von selbst, aber das Entstehen von sekundären und tertiären Aminen ist weniger begreiflich. Die Bildung des Dibenzylamins erklären Paal und Gerum dadurch, daß sie die Zwischenbildung des Benzalimins annehmen, welches dann in Aldehyd und Ammoniak zerfällt, und diese beiden Stoffe sich teilweise zu Hydrobenzamid vereinigen sollen, das zu Mono- und Dibenzylamin reduziert wird: C₆H₅.CH:N.OH → C₆H₅.CH:NH → C₆H₅.CH:N.CH(C₆H₅).N:CH.C₆H₅ → C₆H₅.CH₂.NH.CH₂.C₆H₅ + H₂N.CH₂.C₆H₅.

Gegen die Möglichkeit der Zwischenbildung von Hydrobenzamid haben Rosenmund und Pfankuch⁷⁾ die Tatsache angeführt, daß das Dibenzylamin bei der Reduktion von Benzaldoxim auch in saurer Lösung entsteht, wo die Bildung von Hydrobenzamid ausgeschlossen ist, und nehmen an, daß das primäre Amin, solange es sich in der unmittelbaren Einflußsphäre des Katalysators befindet, in Ammoniak und sekundäres Amin gespalten wird. Die Untersuchungen von L. Broude (vergl. weiter unten, V. Abschnitt) haben aber gezeigt, daß Äthylamin bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen nicht verändert wird, und daß bei der katalytischen Reduktion von Acetaldoxim bzw. von Propionaldoxim ausschließlich Triäthylamin bzw. Tripropylamin und Ammoniak entstehen. Außer der Annahme der Ammoniak-Abspaltung aus den primären Aminen könnte man auch die Vermutung aussprechen, daß das aus einem Oxim zuerst entstandene Imin entweder direkt zum primären Amin reduziert wird, oder aber sich mit dem aus dem Imin in wäßriger Lösung gebildeten Aldehyd kondensiert:



⁷⁾ B. 56, 2259 [1923].

Mignonac⁸⁾ hat in der Tat gezeigt, daß bei der katalytischen Reduktion der Ketoxime bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Nickel und in Abwesenheit des Wassers Ketimine $(R)(R')C:NH$ und $(R)(R')C:N.CH(R)(R')$ gebildet und weiter zu primären und sekundären Aminen reduziert werden⁹⁾. Allerdings nimmt der Verfasser zur Erklärung der Bildung von sekundären Aminen die Kondensation der Imine unter Austritt von Ammoniak an. In einer wäßrigen Lösung werden aber die Imine leicht hydrolysiert; der dabei entstehende Aldehyd und der ungespalten gebliebene Teil des Imins können dann miteinander unter Wasserstoff-Anlagerung reagieren. Die Bildung von Aldehyden wurde von uns bei allen Reduktionsversuchen der Aldoxime beobachtet. Zugunsten dieser Vermutung kann auch die Angabe von Mignonac⁸⁾ herangezogen werden, daß das dem Benzophenon-oxim entsprechende Imin durch die Einwirkung des Wassers nur wenig hydrolysiert wird; gerade aus dem Benzophenon-oxim entsteht bei der katalytischen Reduktion primäres Amin ohne Bildung des sekundären oder des tertiären Amins.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich die sekundären und tertiären Amine bei der Hydrierung in Gegenwart des Palladiums durch die Abspaltung des Ammoniaks oder aber durch die Hydrolyse der Imine und durch die Kondensation derselben mit den entstehenden Aldehyden bilden, kann die Menge des bei der Reaktion verbrauchten Wasserstoffs nicht herangezogen werden, da in beiden Fällen zur Reduktion von je 1 Mol. Oxim 2 Mol. Wasserstoff nötig sind.

Über die Ursache der scharf ausgesprochenen Individualität, welche verschiedene Oxime bei der katalytischen Reduktion in Gegenwart des Palladiums äußern, läßt sich vorderhand ebensowenig eine Entscheidung treffen. Man hätte auf die Vermutung kommen können, daß die zur Reduktion unfähigen Oxime in Form der Isooxime $(R)(R')C \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ existieren, und daß dieser Ring bei milderer Reduktionsbedingungen intakt bleibt, während er bei der Elektroreduktion in Gegenwart der Schwefelsäure gespalten und dann reduziert wird.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung wurde mit gereinigtem Wasserstoff unter einem Überdruck von 1 Atm. und kräftigem Schütteln ausgeführt. Die kolloidale Palladium-Lösung wurde aus Palladiumhydroxydul nach dem Verfahren von A. Skita¹⁰⁾ bereitet. Das Schüttelgefäß war mit einem graduierten Wasserstoffreservoir und einem Quecksilbermanometer verbunden; die Schnelligkeit des Quecksilberfalls im Manometer erlaubte den Gang der Wasserstoff-Absorption bequem zu verfolgen; bei der Beschreibung der Einzelversuche werden weiter unten je 3 Zahlen angeführt, welche die Zeit zeigen, während der die Quecksilbersäule um $1\frac{1}{2}$ cm beim Beginn, in der Mitte und am Schlusse des Versuches fiel. Auch in den Versuchen, wo keine Reduktion statthatte, fiel die Quecksilbersäule um 2–3 cm während der ersten 2–4 Min. des Schüttelns infolge der Absorption des Wasserstoffs durch Wasser und Palladium beim erhöhten Druck. Die Luft wurde aus dem Schüttelgefäß, wohin die zu reduzierende Lösung bzw. die kolloidale Palladium-Lösung gebracht worden war, durch einen Wasserstoff-Strom vor dem Beginn des Versuches verdrängt, dann die kolloidale Palladium-Lösung bzw. die zu reduzierende Flüssigkeit vorsichtig eingelassen und das Schütteln sogleich begonnen. Es

⁸⁾ C. r. 170, 936 [1920]. ⁹⁾ C. r. 171, 114 [1920]. ¹⁰⁾ B. 45, 3582 u. 3584 [1912].

wurde beobachtet, daß fast ausnahmslos bei den Versuchen, wo keine Hydrierung stattgefunden hat, Palladium kolloidal gelöst blieb, während es bei den gelungenen Versuchen vollständig koaguliert wurde und einen grobflockigen Niederschlag bildete. Alle Angaben über die absorbierten Wasserstoff-Volumina sind auf 0° , 760 mm Druck und Trockenheit reduziert. In Leerversuchen verminderte sich das Wasserstoff-Volumen nach $1\frac{1}{4}$ —2-stdg. Schütteln von 0.2 g kolloidal gelöstem Palladium um 20—40 ccm.

II. Über das Verhalten der Oxime von Acetessigester, Aceton und Methyl-äthyl-eton.

(Mitbearbeitet von B. Ssemenowitsch.)

A. β -Oximino-buttersäure-ester.

1. Versuch: Aus 11 g Acetessigester dargestelltes Oxim, 20 ccm Wasser, 40 ccm Alkohol, 0.24 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Absorption des Wasserstoffs ging ziemlich langsam vor sich; die Quecksilbersäule im Manometer fiel während 1 Stde. 20 Min. konstant um $1\frac{1}{2}$ cm in 5—6 Min. In 2 Stdn. wurden 1028 ccm Wasserstoff aufgenommen, ber. (in der Voraussetzung, daß sich β -Amino-buttersäure-ester bilden sollte) 3794 ccm. Aus der mit Salzsäure gekochten Flüssigkeit wurden 2.4 g Ammoniumchlorid = 0.76 g Ammoniak isoliert. Beim Versuche, das Kupfersalz der zu erwartenden Amino-säure auf die übliche Weise darzustellen, zeigte die Lösung keine Spur einer Blaufärbung.

Somit war die beabsichtigte Darstellung der β -Amino-buttersäure aus dem entsprechenden Oxim nicht erzielt, und die Absorption des Wasserstoffs konnte durch das Zerfallen des Oxims und durch die Reduktion des entstandenen Hydroxylamins zum Ammoniak verursacht worden sein. Zur Bildung von 0.76 g Ammoniak auf diese Weise waren 0.090 g Wasserstoff nötig, während 0.092 g verbraucht wurden.

2. Versuch: 5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 3.8 g Natriumcarbonat in 30 ccm Wasser gemischt, durch einen Wasserstoff-Strom von Kohlensäure befreit und mit 0.24 g kolloidal gelöstem Palladium versetzt. Die Reduktion ging schnell (1—5—6 Min.¹¹) und unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit. Der Versuch wurde nach 1 Stde. 40 Min. abgebrochen. Es wurden 1031 ccm Wasserstoff verbraucht und 2.3 g Ammoniumchlorid aufgefunden, was 965 ccm Wasserstoff entspricht.

In Gegenwart von kolloidalem Palladium wird somit Hydroxylamin durch Wasserstoff zu Ammoniak reduziert.

3. Versuch: Aus 5.5 g Acetessigester dargestelltes Oxim, 20 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser, 0.3 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Wasserstoff-Absorption ziemlich langsam (4 Min. beim Beginn, 20 Min. am Schlusse des Versuches). Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wurde nach Ausgleich des Überdruckes eine wäßrig-alkoholische Lösung von Nitro-benzol in das Schüttelgefäß vorsichtig eingelassen und das Schütteln unter 1 Atm. Überdruck erneuert. Die Hydrierung ging sehr schnell vor sich, und nach 30 Min. war das Nitro-benzol vollständig reduziert.

Durch diesen Versuch wurde somit bewiesen, daß die Gegenwart des Oxims keine Vergiftungserscheinungen beim Palladium-Sol hervorruft.

4. Versuch: Aus 15 g Acetessigester dargestelltes Oxim, 25 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser, 0.24 g kolloidal gelöstes Palladium. Wasserstoff-Aufnahme in $5\frac{1}{2}$ Stdn. 1342 ccm, statt 5173 ccm. In der Flüssigkeit waren viel Ammoniak und Acetessigester, aber keine Amino-buttersäure und keine Buttersäure vorhanden.

5. Versuch: Aus 5.5 g Acetessigester dargestelltes Oxim, 30 ccm Wasser, 30 ccm Alkohol, 35 ccm einer dialysierten kolloidalen Lösung von 0.19 g Palladium. Die Wasserstoff-Aufnahme war ziemlich träge ($4\frac{1}{2}$ —3—12 Min.) und betrug in 1 Stde. 5 Min. 425 ccm (ber. 1897 ccm).

¹¹) vergl. oben, S. 1647.

Die Hälfte der Flüssigkeit wurde aus dem Schüttelgefäße vorsichtig herausgelassen und auf Amino-säure verarbeitet; in der Lösung war keine Spur derselben zu finden. Zur anderen Hälfte der Flüssigkeit wurde eine wäßrig-alkoholische Lösung von Nitro-benzol zugefügt und das Schütteln erneuert. Die Wasserstoff-Absorption war nun sehr energisch; die Quecksilbersäule des Manometers fiel um $1\frac{1}{2}$ cm in je 20 Sekunden.

6. Versuch: Aus 5.5 g Acetessigester dargestelltes Oxim, aus 2 g Magnesium und 0.18 g Palladiumchlorür bereitetes palladiertes Magnesium¹²⁾, 100 ccm Alkohol. In 50 Min. wurden nur 88 ccm, statt ber. 1897 ccm Wasserstoff verbraucht.

B. Acetoxim.

1. Versuch: 2.5 g Oxim, 50 ccm Wasser, 0.22 g kolloidal gelöstes Palladium. In 30 Min. fiel die Quecksilbersäule des Manometers nur um 1 cm; in 35 Min. wurden nur 31 ccm Wasserstoff aufgenommen. Dann wurde vorsichtig eine Lösung von 3 g Nitrobenzol in 40 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser eingelassen. Die Hydrierung, welche nun sehr schnell vorsichging (die Quecksilbersäule fiel um $1\frac{1}{2}$ cm in 12 Sek.), war nach 23 Min. vollendet; Wasserstoff-Aufnahme 1658 ccm, statt ber. 1641 ccm.

Somit war Acetoxim katalytisch nicht zu hydrieren, obgleich Palladium-Sol seine katalytische Reduktionsfähigkeit vollständig bewahrt hat.

2. Versuch: Wie der vorige Versuch; 0.22 g kolloidal gelöstes Palladium wurden vorher dialysiert; Gesamtvolumen der Mischung 125 ccm. In $1\frac{1}{4}$ Stdn. fiel die Quecksilbersäule nur um $1\frac{1}{4}$ cm. Die Reduktion der eingelassenen Nitrobenzol-Lösung vollzog sich sehr energisch ($1\frac{1}{2}$ cm in 13 Sekunden).

3. Versuch: 2 g Oxim, 30 ccm Wasser, 30 ccm Alkohol, palladiertes Magnesium (aus 2 g Magnesium und 0.13 g Palladiumchlorür dargestellt). Während $2\frac{1}{2}$ Stdn. keine Wasserstoff-Absorption. Nach Zufügen einer Lösung von 3 g Nitro-benzol fiel die Quecksilbersäule um $1\frac{1}{2}$ cm in $3-4\frac{1}{2}$ Minuten.

C. Methyl-äthyl-ketoxim.

1. Versuch: 5 g Oxim, 15 ccm Wasser, 15 ccm Alkohol, 0.3 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Wasserstoff-Absorption war sehr träge (die Quecksilbersäule fiel um $1\frac{1}{2}$ cm in 24 Min. beim Beginn und in $1\frac{1}{4}$ Stdn. am Schlusse des Versuchs). In $2\frac{1}{2}$ Stdn. waren nur 163 ccm, statt ber. 2576 ccm Wasserstoff verbraucht.

2. Versuch: 5.1 g Oxim, 3 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser, 0.2 g kolloidal gelöstes Palladium. In $1\frac{3}{4}$ Stdn. waren nur 24 ccm Wasserstoff absorbiert. Nach Zufügen einer Lösung von 3.1 g Nitro-benzol in 20 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol vollzog sich die Hydrierung in 31 Min.; 1636 ccm Wasserstoff aufgenommen, 1695 ccm berechnet.

III. Über die Reduktion des Benzaldoxims.

In Anbetracht des negativen Verhaltens der Oxime von Acetessigester, Aceton und Methyl-äthyl-keton gegen die katalytische Reduktion in Gegenwart von kolloidalem Palladium¹³⁾ schien es mir von Interesse zu sein, das Verhalten des Benzaldoxims genau unter denselben Bedingungen zu prüfen. Die Resultate, die ich dabei erhalten habe, stimmen vollständig mit den Ergebnissen der Untersuchungen von C. Paal und J. Gerum¹⁴⁾ und von K. W. Rosenmund und E. Pfankuch¹⁵⁾. Benzaldoxim läßt sich leicht hydrieren, und als Endprodukte der Reaktion erwiesen sich Mono- und Dibenzylamin, Ammoniak und Benzaldehyd. Daraus ist zu schließen, daß das negative Verhalten der oben genannten Oxime nicht durch die Versuchsbedingungen verursacht wurde, sondern eine Eigentümlichkeit dieser Oxime ist. Da die Trennung der aus Benzaldoxim entstandenen Amine sehr

¹²⁾ C. Paal, B. 44, 1015 [1911].

¹³⁾ vergl. oben, S. 1648.

¹⁴⁾ B. 42, 1554 [1909].

¹⁵⁾ B. 56, 2259 [1923].

leicht auszuführen und die Ausbeute ganz gut ist (88% d. Th.), so kann das Verfahren als eine gute präparative Methode, speziell zur Darstellung des Dibenzylamins dienen.

1. Versuch¹⁶⁾: 6.05 g α -Benzaldoxim, 30 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, 15 ccm einer kolloidalen Lösung von 0.18 g Palladium. Die Wasserstoff-Absorption war anfangs ziemlich langsam, dann rascher (die Quecksilbersäule des Manometers fiel um 1½ cm in 70 bzw. in 26 Sek.) und war von einer Selbsterwärmung der Flüssigkeit auf etwa 40° begleitet. In 1½ Stdn. wurden 2342 ccm, statt ber. 2242 ccm Wasserstoff aufgenommen.

2. Versuch: 5.48 g Benzaldoxim, 25 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, 0.1 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Hydrierung ging anfangs ziemlich langsam (55 Sek.), dann rasch (10 Sek.); nach 1½ Stdn. war die Wasserstoff-Absorption kaum bemerkbar. In 1½ Stdn. wurden 2054 ccm Wasserstoff verbraucht (ber. 2031 ccm).

Die zur Darstellung von Mono- und Dibenzylamin durch die katalytische Reduktion des Benzaldoxims nötige Apparatur kann dadurch vereinfacht werden, daß der Wasserstoff-Strom in die zu hydrierende Flüssigkeit direkt aus einem Kippschen Apparat unter kräftigem Schütteln und unter einem Druck von einer 37 cm hohen Säule verd. Schwefelsäure hineingelassen wird. Der Gang der Reduktion kann bequem durch die Zählung der Gasblasen beobachtet werden. Auf diese Weise wurden die beiden folgenden Versuche ausgeführt.

3. Versuch: 4.5 g Benzaldoxim, 25 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, 0.1 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Reduktion verlief zuerst langsam, dann schneller und unter einer schwachen Selbsterwärmung der Flüssigkeit; nach 1½ Stdn. war die Wasserstoff-Absorption langsamer und nach 1 Stde., 50 Min. beendet.

4. Versuch: 34.4 g Benzaldoxim, 30 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, 0.1 g kolloidal gelöstes Palladium. In je 1 Min. gingen etwa 30 große Gasblasen durch die Flüssigkeit. Nach 1 Stde. wurde eine nach Skita¹⁷⁾ dargestellte, 0.1 g Palladium enthaltende Palladiumhydroxydul-Lösung hinzugefügt; die Wasserstoff-Absorption verlief rascher (70—100 Gasblasen in je 1 Min.). Nach weiteren 3 Stdn. wurde eine neue Menge Palladiumhydroxydul-Lösung mit 0.11 g Palladium-Gehalt zugelassen; die Wasserstoff-Absorption verlief nun so schnell, daß die Gasblasen nicht mehr zu zählen waren. Nach 11 Stdn., vom Beginn des Versuches an, tritt eine deutliche Verlangsamung des Gasstromes ein, und nach einer weiteren Stunde war die Wasserstoff-Absorption zu Ende. Aus den Reduktionsprodukten wurden 19 g Benzylamin-Hydrochlorid und 13.5 g Dibenzylamin-Hydrochlorid isoliert (47% bzw. 41% der theor. Ausbeute).

Die Verarbeitung der bei der Hydrierung von Benzaldoxim resultierenden Produkte kann auf zweierlei Weise durchgeführt werden.

a) Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, gekocht, vom koagulierten Palladium abfiltriert und eingedampft, wobei sich Dibenzylamin-Hydrochlorid in schmalen, langen, aufeinander geschobenen, glänzenden Täfelchen ausscheidet. Die scharf abgesaugte und zweimal mit wenig Wasser gewaschene Substanz ist analysenrein; Schmp. 255—256°.

0.1837 g, 0.1944 g Sbst.: 0.1121 g, 0.1199 g AgCl.

$C_{14}H_{16}NCl$. Ber. Cl 15.2. Gef. Cl 15.1, 15.3.

Aus der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion genügend reinen Dibenzylamin-Hydrochlorids auskristallisiert werden, dann folgt eine Mischkristallisation von Mono- und Dibenzylamin-Hydrochlorid (22.1% Cl), und nach weiterem Eindunsten kristallisiert Benzylamin-Hydrochlorid in kleinen,

¹⁶⁾ Dieser Versuch wurde unter Mitwirkung meiner damaligen Assistentin Frä. B. Ssemenowitsch ausgeführt.

¹⁷⁾ B. 45, 3584 [1912].

fettglänzenden Täfelchen; beim langsamen Umkrystallisieren aus Wasser scheiden sich große (bis 5 cm lange), dicke, durchsichtige, stark glänzende Tafeln ab; Schmp. 251°.

b) Die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung der Hydrierungsprodukte wird nach der Abscheidung des koagulierten Palladiums und nach dem Verjagen des Alkohols mit festem Kaliumhydroxyd versetzt und die Ölschicht mit Äther extrahiert. Aus den ätherischen Auszügen wird nach dem Abdestillieren des Äthers eine bis 190° übergehende Fraktion gesammelt (Benzylamin siedet bei 185°). Der im Destillierkolben gebliebene Rückstand besteht aus Dibenzylamin. Die beiden Amine werden in die entsprechenden Hydrochloride übergeführt.

0.2234 g Sbst.: 0.2225 g AgCl. — $C_7H_{10}NCl$. Ber. Cl 24.7. Gef. Cl 24.6.

Für Dibenzylamin ist sein Nitrat charakteristisch, welches in (bis 4 cm) langen, biegsamen Nadeln krystallisiert, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich ist und bei 194° schmilzt.

0.2555 g Sbst.: 0.3732 g Nitronnitrat. — $C_{14}H_{18}O_3N_2$. Ber. HNO_3 24.2. Gef. HNO_3 24.5.

IV. Über das Verhalten der Ketoxime der aromatischen Reihe.

(Bearbeitet von S. Kaplansky.)

A. Benzophenon-oxim.

1. Versuch: 3 g Oxim, 80 ccm 48-proz. Alkohol, 0.2 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Absorption des Wasserstoffs verlief sehr langsam; die Quecksilbersäule des Manometers fiel um 1½ cm in 30 Min. beim Beginn des Versuches und in 1½ Stde. am Schlusse desselben. In 2 Stdn. 10 Min. 135 ccm Wasserstoff, statt 683 ccm, aufgenommen.

2. Versuch: 2.5 g Oxim, 100 ccm 48-proz. Alkohol, 0.4 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Wasserstoff-Absorption verlief rascher als im ersten Versuche (40 Sek. bzw. 4 Min. 35 Sek.). In 2 Stdn. 50 Min. wurden 706 ccm, statt 569 ccm, absorbiert. Die nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde angesäuert, im Vakuum eingedampft, durch Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Durch die ätherischen Auszüge wurde ein Chlorwasserstoff-Strom durchgeleitet, wobei 1.6 g salzsaures Amin ausfielen. Ausbeute 57% d. Th.

0.1450 g Sbst.: 0.0939 g AgCl. — $C_{13}H_{14}NCl$. Ber. Cl 16.1. Gef. Cl 16.0.

K. Rosenmund und E. Pfankuch¹⁸⁾ haben bei der Hydrierung des Benzophenon-oxims in Eisessig in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat ebenfalls Benzhydrylamin erhalten.

B. Acetophenon-oxim.

1. Versuch: 4.65 g Oxim, 40 ccm 48-proz. Alkohol, 0.2 g kolloidal gelöstes Palladium. In 2 Stdn. nur 100 ccm Wasserstoff absorbiert (6% der ber. Menge). In der Flüssigkeit war kein Amin zu finden.

2. Versuch: 4.7 g Oxim, 40 ccm 48-proz. Alkohol, 0.4 g kolloidal gelöstes Palladium. In 2½ Stdn. 147 ccm Wasserstoff aufgenommen (9% der theor. erforderlichen Menge). Aus der Flüssigkeit wurde nur 0.1 g rohes Hydrochlorid gewonnen.

C. Dibenzylketoxim.

4.6 g Oxim, 60 ccm 48-proz. Alkohol, 0.2 g kolloidal gelöstes Palladium. Die Flüssigkeit wurde zwecks besserer Lösung des Oxims während des Versuches einmal erwärmt. In 4½ Stdn. nur 98 ccm Wasserstoff statt 917 ccm verbraucht. In der Flüssigkeit war kein Amin zu finden.

Somit erwies sich von 3 untersuchten Oximen nur Benzophenon-oxim in Gegenwart von Palladium reduzierbar.

¹⁸⁾ B. 56, 2260 [1923].

V. Über die Hydrierung der Aldoxime der Fettreihe. (Bearbeitet von L. Broude.)

A. Acetaldoxim.

1. Versuch: 3.11 g Oxim, 5 ccm Wasser, 15 ccm kolloidale Palladium-Lösung (0.2 g Palladium). Die Quecksilbersäule im Manometer fiel um $1\frac{1}{2}$ cm: nach 6 Min. vom Beginn des Versuches an — in 4 Min. 10 Sek., nach 13 Min. — in 3 Min. 40 Sek., nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. — in 14 Min. 40 Sek., nach $3\frac{1}{3}$ Stdn. — in 14 Min. 55 Sek. Während $4\frac{1}{4}$ Stdn. 709 ccm Wasserstoff, statt ber. 2363 ccm, aufgenommen (30 % der theor. erforderlichen Menge). Die nach Ammoniak und Aldehyd riechende Flüssigkeit wurde angesäuert, von dem ausgefällten Palladium abfiltriert und mit Magnesiumoxyd in eine verd. Salzsäure destilliert. Das Ammoniumchlorid wurde durch zweimaliges Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol (zum zweiten Mal mit absol. Alkohol) abgetrennt. Der Rückstand wurde nach dem Verjagen des Alkohols mit Goldchlorwasserstoffsäure gefällt, das Chloraurat aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisiert, wobei sich 4- und 6-eckige Tafeln ausschieden. Schmp. 87.5°. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

0.1938 g Sbst.: 0.0861 g Au. — $C_6H_{16}NCl_4Au$. Ber. Au 44.7. Gef. Au 44.4.

Das erhaltene Amin bildete ein in Alkohol lösliches Chloroplatinat.

Um die gebildete Verbindung zu identifizieren, wurde das Chloraurat des Triäthylamins aus reinem Triäthylamin dargestellt.

0.1096 g Sbst.: 0.1144 AgCl. — 0.1775 g Sbst.: 0.1870 g AgCl.

$C_6H_{16}NCl$. Ber. Cl 25.8. Gef. Cl 25.8, 26.1.

Das umkrystallisierte Chloraurat des Triäthylamins hatte dasselbe Aussehen und dieselben krystallographischen Eigenschaften wie das Chloraurat, welches aus den Produkten der Hydrierung von Acetaldoxim erhalten worden war; Schmp. 88.5–89°. Das Chloroplatinat des Triäthylamins war ebenfalls in Alkohol löslich.

Somit entstanden statt des erwarteten Äthylamins bei der Hydrierung des Acetaldoxims Ammoniak und Triäthylamin.

Im 2. Versuche wurden 2.84 g Oxim und 0.38 g Palladium angewandt. Die Absorption von Wasserstoff ging 2–3-mal schneller vor sich als im 1. Versuche. Der Versuch wurde nach $8\frac{1}{2}$ Stdn. abgebrochen. Es wurden 1837 ccm = 85 % der berechneten (2158 ccm) Menge H aufgenommen. Beim Beginn des Schüttelns wurde ein geringes Selbsterwärmen beobachtet. Nach dem Ansäuern wurde das Palladium abfiltriert und ca. $\frac{1}{5}$ der sauren Flüssigkeit abdestilliert. In dem aldehyd-haltigen Destillat war bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann kein Äthylalkohol zu finden. Die übrige Flüssigkeit wurde mit Magnesiumoxyd der Destillation unterworfen, wobei 0.9 g Ammoniumchlorid und 3.5 g Chloraurat erhalten wurden; Schmp. des zweimal umkrystallisierten Chloraurats 89–90°.

0.2172 g Sbst.: 0.1361 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.5351 g Sbst.: 15.8 ccm N (18.5°, 740 mm). — 0.3148 g Sbst.: 0.1405 g Au.

$C_6H_{16}NCl_4Au$. Ber. C 16.3, H 3.7, N 3.2, Au 44.7. Gef. C 17.1, H 3.7, N 3.3, Au 44.6.

B. Propionaldoxim.

1. Versuch: 3.06 g Oxim wurden in Gegenwart von 0.39 g Palladium hydriert. Die Geschwindigkeit der Senkung der Quecksilbersäule in dem Manometer auf 1.5 cm war: nach 7 Min. vom Beginn des Schüttelns an — 3 Min.; 25 Min.—6 Min. 20 Sek.; 1 Stde.—15 Min.; 4 Stdn.—21 Min. 40 Sek.; 7 Stdn.—25 Min. Der Versuch dauerte 9 Stdn., wobei 848 ccm = 45.4 % der ber. (1868 ccm) Menge H absorbiert und 0.85 g Ammoniumchlorid und 2.0 g Chloraurat erhalten wurden. Das umkrystallisierte Chloraurat bildete recht- und schiefwinklige Tafeln. Der Zersetzungspunkt variierte je nach den Bedingungen des Erhitzens von 154 bis 161°. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

0.1520 g Sbst.: 0.0626 g Au. — $C_9H_{22}NCl_4Au$. Ber. Au 40.8. Gef. Au 41.2.

In dem 2. Versuche wurden ca. 3 g Oxim in Gegenwart von 0.58 g Palladium der Hydrierung unterworfen. Die Geschwindigkeit der Senkung der Quecksilbersäule in dem Manometer auf 1.5 cm war: nach 2 Min. vom Beginn des Schüttelns — 31 Sek.; 20 Min. — 55 Sek.; 32 Min. — 6 Min. Der Versuch wurde nach 1 Stde. 30 Min. abgebrochen, wobei 947 ccm = ca. 50% der theor. erforderlichen Menge H absorbiert wurden. Bald nach dem Beginn des Schüttelns war eine schwache Selbsterwärmung der Flüssigkeit zu beobachten. Die auf einem Uhrglase angesäuerte Flüssigkeit roch stark nach Propionaldehyd. Es wurden 0.89 g Ammoniumchlorid und 2.16 g Chloraurat erhalten, Schmp. 154—155°.

0.2268 g Sbst.: 0.0930 g Au. — $C_9H_{22}NCl_4Au$. Ber. Au 40.8. Gef. Au 41.0.

Da die Bildung von tertiärem Amin bei Zimmertemperatur erfolgte, war es interessant zu wissen, ob in den Versuchsbedingungen eine Ammoniak-Abspaltung von dem primären Amin eintreten könnte. Deshalb wurden 10 ccm 35-proz. Äthylamin-Lösung 2-stdg. Schütteln in Gegenwart von Pd (0.31 g) und Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck unterworfen. Nur 41 ccm Wasserstoff wurden dabei aufgenommen. Ammoniumchlorid war nicht zu finden. Das umkrystallisierte Chloraurat enthielt kein Krystallwasser. Schmp. 193—195° (unt. Zers.).

0.2325 g Sbst.: 0.1188 g Au. — $C_9H_9NCl_4Au$. Ber. Au 51.2. Gef. Au 51.1.

Also blieb das primäre Amin bei diesen Verhältnissen unverändert.

Aus dieser Untersuchung kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die untersuchten Aldoxime der Fettreihe werden ausschließlich zu tertiären Aminen hydriert.
2. Die Reduktion des Oxims findet nur zu Beginn des Versuchs statt; darauf aber, wenn die Reaktion langsamer vor sich geht, wird wahrscheinlich aus dem Oxim das Hydroxylamin langsam abgespalten und dann zu Ammoniak reduziert.
3. Die Bildung von tertiärem Amin erfolgt nicht durch die Ammoniak-Abspaltung aus dem vorhergebildeten primären Amin.

325. W. Dilthey und J. Fischer: Die Reaktionsfähigkeit α - und γ -ständiger Methylgruppen in Pyryliumsalzen. (Über Pyryliumverbindungen, XIII. ¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. August 1924.)

Wir berichteten¹⁾, daß am Pyrylium-Kern in α -Stellung befindliche Methylene ebenso reaktionsfähige Wasserstoffatome besitzen wie die Picoline, d. h. mit Aldehyden leicht unter Wasseraustritt in Reaktion treten unter Bildung von Styryl-pyrylium-Verbindungen²⁾. Im Anschluß an unsere Veröffentlichung teilte uns J. Heilbron mit, daß er die Reaktion ebenfalls aufgefunden habe. Die inzwischen erschienene Arbeit von Buck und Heilbron³⁾ zeigt, daß in der Benzopyrylium-Reihe eine ganz analoge Reaktionsfähigkeit der Methylene vorliegt, die mit derjenigen der isologen Chinolin-Derivate harmoniert.

¹⁾ XII. Mitteilung: B. 56, 1012 [1923].

²⁾ Siehe auch W. Schneider, A. 432, 317.

³⁾ C. 1924, I 2137.