

154. W. Gulewitsch: Über den Reaktionsmechanismus bei der katalytischen Reduktion von Oximen.

(Eingegangen am 14. Februar 1925.)

Im Januar-Heft dieser „Berichte“¹⁾ haben K. W. Rosenmund und G. Jordan eine Mitteilung veröffentlicht, in der sie die von mir ausgesprochene Vermutung²⁾ ablehnen, daß die Bildung von sekundären und tertiären Aminen bei der katalytischen Reduktion von Oximen durch das intermediäre Entstehen der sich dann kondensierenden Imine und Aldehyde erklärt werden kann. Die Verfasser wollen die Theorie von Rosenmund [und Pfankuch³⁾], nach der sekundäre Amine durch Katalysator-Wirkung aus primären Aminen unter Ammoniak-Abspaltung entstehen sollen, durch die Versuche bekräftigen, welche die Möglichkeit dieser Spaltung tatsächlich beweisen.

Die Verfasser haben aber übersehen, daß ihre Versuche unter Bedingungen angestellt wurden, die von der üblichen Anordnung der Versuche im hiesigen Laboratorium wesentlich verschieden sind: Rosenmund und Jordan arbeiteten in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln und bei 80—170°, während wir in wäßrigen bzw. wäßrig-alkohol. Lösungen und bei Zimmertemperatur hydrierten. In meiner Mitteilung habe ich ausdrücklich betont, daß die von mir vorgeschlagene Erklärungsweise des Reduktionsmechanismus für wäßrige Lösungen annehmbar ist, in denen die Imine leicht hydrolysiert werden. Wenn die bei der Spaltung des primärenamins entwickelte Menge Ammoniak nach den Versuchen von Rosenmund und Jordan 50% bei 140°, 2.7% bei 111° und 1.8% bei 80° ausmacht und die Temperatursteigerung als eine das Molekül des Amins auflockernde Bedingung angesehen wird, so kann offenbar die bei Zimmertemperatur entwickelte Menge Ammoniak nur verschwindend klein sein. Es ist somit ganz verständlich, daß bei dem von L. Broude⁴⁾ im hiesigen Laboratorium in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei Gegenwart von Palladium ausgeführten Versuch keine Veränderung des Äthylamins eintreten konnte.

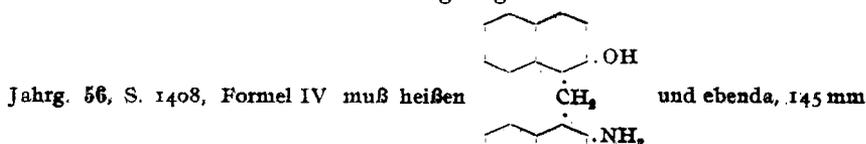
1) B. 58, 51 [1925].

2) B. 57, 1646 [1924].

3) B. 56, 2259 [1923].

4) B. 57, 1652 [1924].

Berichtigung.



= 23. Zeile v o. 2-Amino-2'-oxy-1,1'-dinaphthyl-methan statt — -dinaphthyl.