

323. S. Kaplansky: Über die Elektroreduktion von Ketoximen und Aldoximen der aromatischen Reihe.

[Aus d. Medizin.-chem. Laborat. d. I. Staatsuniversität Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juni 1927.)

Die Untersuchungen von Gulewitsch und Kaplansky¹⁾ über die katalytische Reduktion von Ketoximen der aromatischen Reihe in Gegenwart von kolloidalem Palladium haben gezeigt, daß diese für viele andere organische Verbindungen so günstige Methode in diesem Falle unbrauchbar ist. Von den drei untersuchten Oximen — Benzophenon-oxim, Acetophenon-oxim und Dibenzylketoxim — gelang es nur bei ersterem, eine geringe Reduktion nachzuweisen; die beiden letzteren blieben fast unverändert. Hiermit gewann die Frage der Elektroreduktion dieser Substanzen nach dem Verfahren von Tafel²⁾ ein gewisses Interesse. Meine Untersuchung wurde deshalb nach diesem Verfahren an den drei oben genannten Ketoximen wiederholt und außerdem wurden noch zwei Aldoxime — Benzaldoxim und Vanillin-oxim — zum Vergleich in Angriff genommen. Wie bekannt, läßt sich Benzaldoxim auch bei Gegenwart von kolloidalem Palladium gut reduzieren. Die Untersuchungen ergaben Folgendes: Die Ketoxime sind nach dem Verfahren von Tafel ziemlich glatt zu reduzieren — bedeutend besser als bei Gegenwart von kolloidalem Palladium. Die Ausbeuten an den entsprechenden Aminen schwanken zwischen 50—70% d. Th.; die Elektroreduktion der Ketoxime darf folglich als ein brauchbares Verfahren zur Darstellung der entsprechenden Amine angesehen werden. Was die Aldoxime anbetrifft, so werden sie nach dem Verfahren von Tafel ebenso gut, wie das Benzaldoxim in Gegenwart von kolloidalem Palladium reduziert.

Beschreibung der Versuche.

Die Reduktion wurde im geschlossenen Tafelschen Apparat an präparierten Bleikathoden ausgeführt. Die Gefäße wurden mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz so stark abgekühlt, daß die Temperatur in der Kathoden-Flüssigkeit bei der Reduktion nicht über 30—35° stieg. Die Kathoden-Fläche betrug 20 qcm. Die Anoden-Flüssigkeit bestand aus 50-proz. Schwefelsäure. Die Stromstärke war 4 Amp.

I. Benzophenon-oxim. Die Kathoden-Flüssigkeit bestand in jeder Reduktionszelle aus 2.1 g Benzophenon-oxim, 20 ccm 50-proz. Schwefelsäure und 17.5 ccm Alkohol. Die Reduktion dauerte 4 Stdn. Die Absorption des Wasserstoffs betrug 9 ccm pro Min. beim Beginn des Versuchs, 3 ccm pro Min. nach 1 Stde. und 0.2 ccm pro Min. am Schluß des Versuchs. Nach dem Ausschalten des Stromes wurde die Kathoden-Flüssigkeit durch Eindampfen von Alkohol befreit, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Durch die über festem Ätzkali getrockneten ätherischen Auszüge wurde ein Chlorwasserstoff-Strom hindurchgeleitet, wobei 3.3 g salzsaures Benzhydrylamin ausfielen. Ausbeute 70% d. Th.

0.2300 g Sbst.: 0.1509 g AgCl. — C₁₃H₁₄NCl. Ber. Cl 16.2. Gef. Cl 16.2.

II. Acetophenon-oxim: 1.5 g Oxim, 20 ccm Alkohol, 15 ccm 50-proz. Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 6¹/₂ Stdn. Die Absorption des Wasserstoffs betrug 7.5 ccm pro Min. beim Beginn des Versuches und 0.3 ccm pro Min. am Schlusse desselben. Die Kathoden-Flüssigkeit wurde wie oben

¹⁾ B. 57, 1645 [1924].²⁾ B. 33, 2209 [1900].

verarbeitet. Aus der Flüssigkeit wurden 1.8 g salzsaures [α -Phenyl-äthyl]-amin gewonnen. Ausbeute 58% d. Th.

0.1485 g Sbst.: 0.1359 g AgCl. — $C_8H_{12}NCl$. Ber. Cl 22.5. Gef. Cl 22.6.

III. Dibenzylketoxim: 0.75 g Oxim, 20 ccm Alkohol, 17.5 ccm 50-proz. Schwefelsäure. Die Hydrierung dauerte 7 Stdn. Die Absorption des Wasserstoffs betrug 5 ccm pro Min. beim Beginn des Versuchs und 0.2 ccm pro Min. am Ende desselben. Aus der Kathoden-Flüssigkeit wurde 0.71 g Dibenzyl-carbinamin-Hydrochlorid gewonnen. Ausbeute 42% d. Th.

0.2750 g Sbst.: 0.1580 g AgCl. — $C_{15}H_{18}NCl$. Ber. Cl 14.2. Gef. Cl 14.2.

IV. Benzaldoxim: 2.0 g Oxim, 25 ccm 50-proz. Schwefelsäure, 12.5 ccm Alkohol. Die Hydrierung dauerte 2 Stdn. Die Absorption des Wasserstoffs betrug 22.0 ccm pro Min. beim Beginn des Versuchs, 9 ccm pro Min. nach 1 Stde. und 0.2 ccm am Schlusse des Versuchs. Die Kathoden-Flüssigkeit wurde mit Ätzbaryt neutralisiert, abfiltriert, nach Verjagen des Alkohols mit festem Ätzkali versetzt und die Ölschicht mit Äther extrahiert. Aus den ätherischen Auszügen läßt sich nach dem Abdestillieren des Äthers eine bis 190° übergehende Fraktion sammeln (Benzylamin siedet bei 185°). Der im Destillierkolben verbliebene geringe Rückstand besteht wahrscheinlich aus Dibenzylamin. Das Benzylamin wurde in das entsprechende Hydrochlorid übergeführt, wobei 3.5 g salzsaures Amin gewonnen wurden. Ausbeute 67.4% d. Th.

0.3457 g Sbst.: 0.3443 g AgCl. — $C_7H_{10}NCl$. Ber. Cl 24.7. Gef. Cl 24.6.

V. Vanillin-oxim: 1 g Oxim, 20 ccm 50-proz. Schwefelsäure, 17.5 ccm Alkohol. Die Hydrierung dauerte 1 Stde. 50 Min. Die Absorption des Wasserstoffs betrug 12 ccm pro Min. beim Beginn und 0.3 ccm pro Min. am Schlusse des Versuchs. Aus der Flüssigkeit wurden 1.4 g salzsaures Vanillylamin gewonnen. Ausbeute 63% d. Th.

0.3246 g Sbst.: 0.2511 g AgCl. — $C_8H_{12}NO_2Cl$. Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 19.1.

324. W. Borsche und A. Schwarz: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, XII.¹⁾ Über Cholamin, Cholsäure- und Desoxy-cholsäure-amide.

[Aus d. Allgem. Chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juli 1927.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Th. Curtius zusammen mit E. Müller aus Cholsäure nach seinem bekannten Verfahren über den Äthylester, das Hydrazid und das Azid Cholsäure-urethan dargestellt und daraus durch Destillation mit Ätzkalk einen krystallisierten Stoff erhalten, den er als das erwartete Cholamin, $C_{23}H_{36}(OH)_3 \cdot NH_2$, anspricht²⁾. Diese Annahme ist schwer mit späteren Beobachtungen von H. Wieland und Weil³⁾ zu vereinigen, nach denen Cholsäure bei der Destillation im Vakuum schon ohne Zusatz wasser-entziehender Mittel Wasser verliert und neben anderen Dehydrationsprodukten reichlich Cholatriensäure, $C_{23}H_{33} \cdot CO_2H$, liefert.

¹⁾ XI. Mitteilung: B. 60, 1216 [1927].

²⁾ B. 39, 1389 [1906].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 80, 287 [1912].