

tretenen Anschauung, nach welcher der Ketten-Mechanismus erst durch Reduktion von Ferri- usw. Ionen ausgelöst wird.

Nun ist aber nach der klassischen Untersuchung von Fenton bezüglich der Oxydations-Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Ferrosulfat wiederholt betont worden, daß Ferro-Ionen wirksamer als Ferri-Ionen sind. Mit den zitierten Erfahrungen von Wieland und Franke stimmen auch die von R. Kuhn und W. Meyer überein, denn sie fanden bei ihren Versuchen über die Cannizzarosche Reaktion, daß Ferro-Ionen 15-mal so wirksam waren wie Ferri-Ionen. In dieser Beziehung sind die Befunde von W. Traube und A. Schönewald hoch interessant. Sie fanden, daß die schon besprochene Oxydation von Aminen und Polyhydroxylverbindungen sehr viel glatter bei Gegenwart von sich auflösendem Kupfer (Elektronen-Abgabe) als von Cuprihydroxyd verläuft. Auch läßt sich die altbekannte Wirkung des Palladiums bei der Dehydrierung von Alkohol, sowie diejenige von Metallen bei der katalytischen Darstellung von Aldehyden aus Alkoholen und der Oxydation des Ammoniaks leicht im Sinne der eben entwickelten Anschauungen, aber kaum als von einer Elektronen-Aufnahme seitens des Metalls abhängig, deuten.

Es liegt auf der Hand, daß diese Diskussion kein abschließendes Urteil darstellen kann; sie bietet nur Richtlinien für weitere Untersuchungen, und selbst wenn sie richtig ist, müssen noch verschiedene Ergänzungen, z. B. energetische Betrachtungen zum Vergleich der verschiedenen Agenzien, hinzukommen. Ferner sei ausdrücklich betont, daß mit diesen Ausführungen natürlich nicht bestritten werden soll, daß Fälle vorkommen können, in welchen Ferri-Ionen die Oxydation vermitteln. Solche sind auch von H. Wieland und W. Franke konstatiert worden, aber bei solchen Reaktionen dient das Eisen eher als Sauerstoff-Überträger^{1a)} denn als Aktivator im Sinne der HHrn. F. Haber und R. Willstätter.

141. Erich Strack und Herbert Schwaneberg: Über die katalytische Hydrierung von Amino-nitrilen.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 19. März 1932.)

Um die biologischen Wirkungen der Diamino-butane und -pentane, sowie ihrer Abkömmlinge zu studieren, haben wir versucht, diese Stoffe leichter zugänglich zu machen. Dabei schien es vorteilhaft, einzelne Diamine durch Hydrierung von Amino-nitrilen herzustellen. Das 1,2-Diamino-butan und das 1,2-Diamino-2-methyl-propan sind schon früher durch Reduktion aus den dazugehörigen α -Amino-nitrilen von dem einen von uns bereitet worden¹⁾. Nachdem so deren Überführung in 1,2-Diamine grundsätzlich gesichert war, lag auch für uns der Gedanke nahe, dies durch katalytische Hydrierung zu

^{1a)} vergl. H. Wieland u. W. Franke, A. 464, 105 [1928]; W. Manchot, Ztschr. angew. Chem. 27, 420 [1901]; V. L. Bohnson u. A. C. Robertson, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2493 [1923]; A. C. Robertson, ibid. 47, 1299 [1925]; J. H. Walton u. C. J. Christensen, ibid. 48, 2083 [1926].

¹⁾ Strack u. Fanselow, Ztschr. physiol. Chem. 180, 153 [1929].

bewirken²⁾. Während die Hydrierung von einfachen Nitrilen nach unserer Methode in Alkohol ziemlich gut vor sich ging³⁾, machte uns die Hydrierung von α -Amino-nitrilen wesentlich größere Schwierigkeiten; denn diese Stoffe sind meist leicht zersetzlich. Wir haben darum in ausgedehnten Versuchsreihen die Bedingungen herausgearbeitet, die für die Bildung des Diamins günstig sind und die Ausbeute steigern.

Mit Platin als Katalysator gelang uns die Hydrierung schlecht. Auch mit der Abänderung, die Carother und Jones⁴⁾ zur Hydrierung von Nitrilen vorschlugen, und die zur Darstellung eines Diamins, des 2.3-Diamino-butans, schon Frejka und Zahlova⁵⁾ benützten, und die auch Reihlen (l. c.) jetzt verwendete, ist die Methode umständlich und gab schwankende Ausbeuten an freiem Diamin. Wir haben aber auf denkbar einfachste Weise mit Palladium gute Ergebnisse erzielen können, und zwar entgegen den bisherigen Angaben aus den Amino-nitrilen selbst.

Unsere Methode studierten und entwickelten wir in der Hauptsache am Alaninnitril und am α -Amino-isobuttersäurenitril, weil sie leicht und billig zu beschaffen waren. Außerdem beschreiben wir noch die Reduktion des Dimethyl-glyoxims und des Benzylcyanids als Vertreter anderer Gruppen. Dabei scheint uns das Alaninnitril ein besonderer Prüfstein für unsere Methode zu sein, da es sonst kaum und nur sehr verlustreich zum Diamin zu reduzieren war. Durch Reduktion mit Natrium in alkohol. Lösung haben wir eine Ausbeute von höchstens 5 % erreichen können. Andere Reduktions-Arten versagten vollkommen.

Die katalytischen Hydrierungen verlaufen am besten in Alkoholen (Äthanol oder Methanol). Aber auch in Wasser geht die Hydrierung vor sich. Wichtig ist, daß man dafür sorgt, daß stets saure Reaktion herrscht. Während beim α -Amino-isobuttersäurenitril sich 99-proz. Methanol und 96-proz. Äthanol als die besten Lösungsmittel erwiesen, war beim Alaninnitril die Ausbeute in absol., beim Dimethyl-glyoxim, sowie Benzylcyanid in 80-proz. Äthanol am höchsten. Wesentlich schien weiterhin zu sein, daß die Hydrierung möglichst rasch durchgeführt wird. Wir haben deshalb mit großen Mengen Katalysator gearbeitet. Wir haben diesen aber sehr oft bis zu 20-mal benutzt. Seine Wirksamkeit schwächte sich nur langsam ab. Die Ausbeute, die wir unter den günstigsten Bedingungen erreicht haben, betrug für das 1.2-Diamino-2-methyl-propan 53 % d. Th., für das 1.2-Diamino-propan 32 %. Eine viel höhere Ausbeute als 53 % konnte auch nicht erwartet werden, da seltsamerweise die Wasserstoff-Aufnahme nie $\frac{2}{3}$ der möglichen Menge überstieg. Die Aufnahme des Wasserstoffs geht mit der Ausbeute nicht parallel. Auch gute Wasserstoff-Aufnahme gewährt nicht gute Ausbeute. Um das Diamin zu bestimmen, haben wir es als Pikrat gefällt. Man kann aber auch das Chlorhydrat unmittelbar aus der alkohol. Hydrier-Lösung durch Aceton abscheiden, oder, wie beim 2.3-Diamino-butan, durch einfaches Eindampfen in fast reiner Form erhalten.

²⁾ Auf anderem Wege haben dies schon Reihlen und Mitarbeiter, A. 498, 20 [1931], vor kurzem zu erreichen versucht.

³⁾ Nach Abschluß unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit von Skita u. Keil, B. 65, 424 [1931], die ein ähnliches Prinzip wie wir verwendeten.

⁴⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 47, 3051 [1925].

⁵⁾ C. 1927, I 58.

Methodischer Teil.

Den Katalysator bereiteten wir nach der Methode von Willstätter⁶⁾. Nach dem Gebrauch wurde er mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

In rund 120 Ansätzen von Amino-nitrilen, in denen wir die Temperatur, den Wasserstoff-Druck, die Katalysator-Menge, die Art und Menge der Lösungsmittel, das p_H (auch gepufferte Lösungen), die Säuren usw. variierten, haben wir gefunden, daß eine möglichst schnelle Hydrierung bei schwach salzsaurer Reaktion am vorteilhaftesten für die Ausbeute ist. Folgende Versuchs-Anordnung legten wir unseren Hydrierungen zugrunde: 2 g Substanz werden in 100–150 ccm gelöst, mit 2 g Palladiummohr und entsprechend den zu erwartenden basischen Äquivalenten mit alkohol. Salzsäure versetzt. Durch kräftiges Schütteln bei Zimmer-Temperatur ohne Überdruck ist die Wasserstoff-Aufnahme nach 15 Min. praktisch beendet. Es wird noch weitere 15 Min. geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird die meist alkohol. Lösung mit wäßriger Natriumpikrat-Lösung versetzt. Es fällt in der Kälte sofort analysenreines Diamin-Pikrat aus.

1.2-Diamino-propan: Das Alaninnitril wird nach Dubski⁷⁾ bereitet, das gefällte Chlorhydrat mit wenig absol. Alkohol ausgezogen und durch Äther analysenrein abgeschieden. Das Alaninnitril ist mit Natrium in Alkohol entgegen verschiedenen Angaben zu reduzieren, wenn die Reduktion sehr stürmisch durchgeführt wird. Allerdings erreicht auch hierbei die Ausbeute selten 5 %.

Die Hydrierung von 2 g Alaninnitril-Chlorhydrat mit Palladium und Wasserstoff in der oben beschriebenen Weise ergab 3.224 g Pikrat, das bei 236° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen schmolz. Das sind 32 % d. Th. Scheidet man das Pikrat nach dem Verdampfen des Alkohols aus wäßriger Lösung ab, so bildet sich ein uneinheitliches Produkt. Das Di-*m*-nitrobenzoyl-Derivat, das wir gleichfalls zur Ausbeute-Bestimmung verwendeten, schmilzt bei 222–223° (unkorr.).

1.2-Diamino-2-methyl-propan: Das α -Amino-isobuttersäurenitril wurde in gleicher Weise dargestellt wie das Alaninnitril⁸⁾. Bei der Reduktion von 2 g seines Chlorhydrats mit Palladium und Wasserstoff wurden 4.748 g Pikrat erhalten, was einer Ausbeute von 53 % d. Th. entspricht. Das Diamin-Chlorhydrat wird unmittelbar erhalten, wenn man die reduzierte alkohol. Lösung mit Aceton fraktioniert fällt.

Chlorhydrat: Ist schon von Reihlen (a. a. O.) beschrieben worden. Es schmilzt bei 295° (unkorr.) unter Aufschäumen.

Pikrat: Erscheint aus Wasser-Alkohol in langen Nadeln und ist schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Es beginnt sich bei 230° dunkel zu färben und schäumt bei 238° (unkorr.) auf.

$C_{16}H_{19}O_4N_8$ (546.22). Ber. C 35.15, H 3.32, N 20.52.

Gef. „ 35.01, „ 3.34, „ 20.48.

Pikrolonat: Wird aus der wäßrigen oder alkohol. Lösung der freien Base durch alkohol. Pikrolonsäure als dichter, gelber Niederschlag gefällt, der aus wäßrigem Alkohol

⁶⁾ B. 54, 123 [1921].

⁷⁾ B. 49, 1048 [1916].

⁸⁾ B. 49, 1134 [1916].

in kleinen, gelben Nadeln erscheint, die bei 256—257° unt. Zers. schmelzen. In Wasser und kaltem Alkohol sind sie schwer löslich.

$C_{24}H_{28}N_{10}O_{10}$ (616.30). Ber. C 46.73, H 4.57, N 22.73.

Gef. „ 46.67, „ 4.60, „ 22.50.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: $HgCl_2$ gibt mit der freien Base einen feinkörnigen, weißen Niederschlag, der aus heißem Wasser in schönen, glänzenden Blättchen krystallisiert, die bei 151—152° (unkorr.) schmelzen und in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich sind.

$C_4H_{12}N_2Cl_4Hg_2$ (631.16). Ber. C 7.61, H 1.92, N 4.44.

Gef. „ 7.65, „ 1.85, „ 4.42.

Chloroplatinat: Scheidet sich aus konz. Lösungen in langen, gelben Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 265° (unkorr.) unt. Zers.

$C_4H_{14}N_2Cl_6Pt + 2 H_2O$ (534.1). Ber. C 8.99, H 3.39, N 5.25, Pt 36.55, H_2O 6.75.

Gef. „ 8.94, „ 3.38, „ 5.23, „ 36.28, „ 6.92.

Das wasserfreie Salz ist lehmfarbig und schmilzt unt. Zers. bei 265° (unkorr.).

$C_4H_{14}N_2Cl_6Pt$ (498.09). Ber. C 9.64, H 2.83, N 5.63, Pt 39.19.

Gef. „ 9.74, „ 2.87, N 5.73, „ 39.09.

Chloroaurat: Wird wie das Chloroplatinat erhalten und krystallisiert in schönen, gelborangen Tafeln, die $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Im zugeschmolzenen Röhrchen zerfließt es bei ca. 135° (unkorr.). In Wasser ist es sehr leicht löslich.

$C_4H_{14}N_2Cl_6Au_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ (813.24). Ber. C 5.90, H 2.36, N 3.44, Au 48.50, H_2O 5.53.

Gef. „ 5.89, „ 2.29, „ 3.44, „ 48.61, „ 5.71.

Das wasserfreie Salz ist lehmfarbig und schmilzt bei 230° (unkorr.) unter Aufschäumen. Es ist hygroskopisch.

$C_4H_{14}N_2Cl_6Au_2$ (768.21). Ber. C 6.25, H 1.84, N 3.65, Au 51.34.

Gef. „ 6.20, „ 1.90, „ 3.62, „ 50.97.

Krystallisiert man das Goldsalz aus heißem Wasser um, so bilden sich hellgelbe Prismen, die ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser sind. Die Analyse zeigt, daß das Goldsalz 2 Mol. Salzsäure verloren hat und 1 Mol. Krystallwasser enthält. Es schmilzt bei 225° (unkorr.) unter Aufschäumen.

$C_4H_{12}N_2Cl_6Au_2 + H_2O$ (713.29). Ber. C 6.73, H 1.98, N 3.93, Au 55.29, H_2O 2.53.

Gef. „ 6.88, „ 2.01, „ 3.92, „ 55.16, „ 2.69.

2,3-Diamino-butan: Die katalytische Reduktion von 2 g Dimethylglyoxim in 80-proz. Äthanol wie oben liefert nach 6-stdg. Hydrierung 3.9 g analysenreines Diamin-Pikrat, das bei 245° unt. Zers. schmolz. Das sind 41 % d. Th. Wird der Alkohol vor der Ausfällung verdampft, so hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand von 0.5 g, der bei nochmaliger Hydrierung 0.304 g reines Diamin-Pikrat liefert. Ein nochmals verbleibender, geringer, wasser-unlöslicher Rückstand wurde verworfen. Insgesamt ließen sich somit 45 % in das Diamin überführen.

Das Chlorhydrat läßt sich fast rein unmittelbar aus der reduzierten Lösung erhalten, wenn man den Alkohol verdampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt, filtriert und das Wasser verdampft.

α -Phenyl- β -amino-äthan: 2 g Benzylcyanid ließen nach 6-stdg. Hydrierung in 80-proz. Äthanol wie oben 3.684 g = 62 % d. Th. analysenreines Pikrat ausfallen. Auch hier blieb ein Teil des Benzylcyanids unverändert zurück, das wir nicht weiter verarbeiteten. Das Chlorhydrat wird wie beim 2,3-Diamino-butan erhalten.