

Röhrchen bei 288°. Die  $\text{HNO}_3$ -Mutterlaugen geben beim Verdampfen weniger reine Säure, die eventl. nochmals über das Bleisalz gereinigt wird.

5.109 mg Sbst.: 7.885 mg  $\text{CO}_2$ , 0.920 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{12}$ . Ber. C 42.10, H 1.76. Gef. C 42.09, H 2.00.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I.-G. Farbenindustrie (Höchst) sage ich verbindlichsten Dank für gewährte Unterstützung; ferner meinem Assistenten, Hrn. Dr. W. Prätorius, für eifrige Mitarbeit.

Bonn, Chem. Institut d. Universität.

### 380. Otto Schales: Über $\beta$ -substituierte Äthylamine, II. Mitteil.: Die katalytische Hydrierung von Oximen.

(Eingegangen am 14. September 1935.)

Die Gewinnung von Aminen durch Hydrierung der Reaktionsprodukte von Aldehyden oder Ketonen mit Ammoniak oder substituiertem Ammoniak findet seit einigen Jahren großes Interesse. Beispielsweise wäre die katalytische Reduktion von Oximen ein bequemer Weg, um zu Aminen zu gelangen.

Die Oxime selbst sind leicht zugänglich. Entweder kann man sie in einfacher Reaktion aus Aldehyden oder Ketonen herstellen, oder aber — in dem hier speziell interessierenden Fall der Oxime von substituierten Phenyl-acetaldehyden — aus Allylverbindungen nach Hahn und Schales<sup>1)</sup> in guter Ausbeute ohne Isolierung eines Zwischenproduktes gewinnen, wobei die große Auswahl an natürlichen und synthetischen Allylkörpern vielfältigste Variationen zuläßt. Während die Beschaffung der Oxime also keine Schwierigkeiten bereitet, ist es, trotz zahlreicher Arbeiten, bis jetzt nicht gelungen, ihre katalytische Reduktion zu primären Aminen in guter Ausbeute durchzuführen.

Mailhe<sup>2) 3)</sup> erhielt bei Oxim-Hydrierungen in der Dampfphase, unter Anwendung von Nickel als Katalysator, eine Reihe verschiedenster Produkte. Wassiljew<sup>4)</sup> konnte durch Anwendung von 2—4-mal soviel Nickel-Katalysator als Oxim in flüssiger Phase zu kleinen Mengen von Aminen gelangen, die er als Gold- und Platinsalze zu charakterisieren vermochte. Hartung<sup>5) 6)</sup> wandte Palladium auf Tierkohle als Katalysator an und reduzierte in absol.-alkohol. Lösung in Gegenwart von mindestens 3 Mol. Salzsäure, wobei er, je nach dem vorliegenden Oxim, primäre Amine neben anderen Produkten in wechselnden Ausbeuten fassen konnte. Erst Winans und Adkins<sup>7)</sup> gelang es, eine Reihe von Oximen (bei einem Druck von 100—150 Atm. und Temperaturen von 100—125°) so zu reduzieren, daß vorwiegend primäre

1) Hahn u. Schales, B. **67**, 1486 [1934].

2) Mailhe u. Murat, Bull. Soc. chim. France [4] **9**, 464 [1911].

3) Mailhe, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 963 [1905].

4) Wassiljew, B. **60**, 1122 [1927].

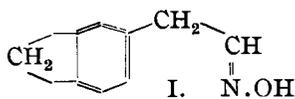
5) Hartung, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 3370 [1928].

6) Hartung, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2248 [1931].

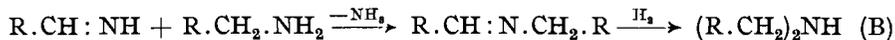
7) Winans u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2051 [1933].

Amine entstanden. Sie erhielten diese in Ausbeuten von 62—75%, während nebenbei etwa 10—27% sekundäre Amine anfielen.

Ihr Verfahren ergab dagegen, wie sie schreiben, nur unbefriedigende Ausbeuten, als sie versuchten, es auf Oxime von Aldehyden der Formel  $R \cdot CH_2 \cdot CHO$  anzuwenden. Von dem in diese Gruppe gehörenden Oxim des Homo-piperonals (I) sagen Slotta und Heller<sup>8)</sup>, daß es ihnen ebensowenig wie anderen früher gelang, es zum primären Amin zu reduzieren. In jüngsten Untersuchungen gelang es schließlich Reichert und Koch<sup>9)</sup> in Ausbeuten bis 50% d. Th. derartige Oxime zu reduzieren, wobei sie, mit Platin als Katalysator, in absol.-alkohol. Lösung bei Gegenwart von Oxalsäure arbeiteten und als Nebenprodukt bimolekulare Gebilde faßten, die durch energische Reduktion in sekundäre Basen übergingen.



Um die Frage zu klären, warum man, trotz der Fülle experimenteller Studien auf diesem Gebiet, noch kein Verfahren kennt, Oxime glatt zu primären Aminen zu reduzieren, vergegenwärtigt man sich zweckmäßig den wahrscheinlichen Hydrierungs-Verlauf. Er geht nach einer Annahme, die v. Braun, Blessing und Zobel<sup>10)</sup> gemacht haben, und die durch Untersuchungen von Winans und Adkins<sup>11)</sup> gestützt wurde, so vor sich, daß zunächst Reaktion im Sinne der Gleichung (A) einsetzt:



Es folgt also über die Aldimin-Stufe Reduktion zum primären Amin. Dieses als Zwischenstoff gebildete Aldimin soll dann aber auch, nach Gleichung (B), mit bereits entstandenem primären Amin reagieren, wodurch das unerwünschte Auftreten sekundärer Amine zwanglos erklärt wäre.

Dieser Befund läßt erwarten — und meine Versuchs-Ergebnisse bestätigen diese Erwartung —, daß die Bildung von sekundärem Amin sich verringert oder ganz unterbleibt, wenn man dafür Sorge trägt, daß sich keine nennenswerten Mengen Aldimin im Reduktionsraum ansammeln, und man außerdem in stark saurer Lösung arbeitet.

Praktisch läßt sich diese Forderung so verwirklichen, daß man das gesamte Oxim nicht von vornherein mit dem Katalysator zusammen der Einwirkung von Wasserstoff aussetzt, sondern eine Oxim-Lösung langsam in den Reduktionsraum zum Katalysator tropfen läßt. Jeder einfallende Tropfen wird dann, da er nur wenig Oxim enthält, auf einen Überschuß an Katalysator treffen, und das Oxim ist bereits quantitativ in primäres Amin umgewandelt, wenn der nächste Tropfen einfällt. Dieser Gedanke, zu reduzierende Substanzen erst allmählich zum Katalysator zu geben, hat sich auch früher schon verschiedentlich bei anderen Gelegenheiten bewährt<sup>12) 13)</sup>.

Wie ich feststellen konnte, gelingt es, die Oxime von Oxyphenyl-acetaldehyden in Ausbeuten von 80—85% in die entsprechenden primären

<sup>8)</sup> Slotta u. Heller, B. **63**, 3032 [1930].

<sup>9)</sup> Dissertat. von W. Koch [Berlin, 1935].

<sup>10)</sup> v. Braun, Blessing u. Zobel, B. **56**, 1988 [1923].

<sup>11)</sup> Winans u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 307 [1932].

<sup>12)</sup> Kindler u. Peschke, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **269**, 70 [1931].

<sup>13)</sup> Schales, B. **68**, 1579 [1935].

$\beta$ -Phenyl-äthylamine (bei 20° und 760 mm) überzuführen, wenn man die Eisessig-Lösung der Oxime zu einer Suspension von Adams-Pd-Katalysator<sup>14)</sup> in Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch tropfen läßt. Das Verfahren, mit dem in zahlreichen Versuchen gute Erfolge erzielt wurden, ist im Versuchsteil an zwei Beispielen erläutert.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Darstellung von $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-äthylamin.

8.0 g [*p*-Methoxy-phenyl]-acetaldehyd-Oxim, dargestellt nach Hahn und Baerwald<sup>15)</sup>, werden in 100 ccm Eisessig gelöst und tropfen innerhalb von 3 Stdn. zu 0.8 g Pd-Katalysator, der in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Schwefelsäure suspendiert ist. Als Zutropf-ente dient hierbei das von mir früher<sup>13)</sup> beschriebene Hydriergefäß, das während des Zutropfens geschüttelt wird und mit dem Wasserstoff-Behälter verbunden ist. Der lebhafte Wasserstoff-Verbrauch erreicht, nachdem alles Oxim eingetroppt ist, 2350 ccm, d. i. die berechnete Menge.

Es wird vom Katalysator abfiltriert, die zur Neutralisation der angewandten Schwefelsäure-Menge nötige Kalilauge zum Filtrat gegeben, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbade weitgehend eingedampft. Der Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen, zur Entfernung nichtbasischer Anteile sauer ausgeäthert, mit 50-proz. Kalilauge alkalisch gemacht und das Amin in Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung desamins wird über Kaliumhydroxyd getrocknet und der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Ohne Vorlauf gehen 5.8 g  $\beta$ -[*p*-Methoxy-phenyl]-äthylamin bei 136°/16 mm über, d. s. 80% d. Th. Es hinterbleiben 0.3 g hellbrauner, glasier Rückstand.

Das Pikrat schmilzt bei 177—178°<sup>16)</sup>, das Chlorhydrat (aus Methanol) bei 210°<sup>16)</sup>.

Im ultravioletten Licht beobachtete ich intensiv blauviolette Fluoreszenz des freienamins; bei anderen Phenyl-äthylaminen konnte ich die gleiche Erscheinung nur in schwächerem Maße feststellen.

#### 2) Darstellung von Homo-piperonylamin.

12.9 g Homo-piperonal-Oxim, dargestellt nach Hahn und Schales<sup>1)</sup>, werden in 125 ccm Eisessig gelöst und wie oben beschrieben hydriert. Im Reduktionsraum befinden sich 120 ccm Eisessig, 12 ccm konz. Schwefelsäure und 1 g Adams-Katalysator. Die Zutropf-Geschwindigkeit wird so geregelt, daß innerhalb von 4 Stdn. alles Oxim eintropft; die Wasserstoff-Aufnahme ist dann mit 3510 ccm quantitativ. Es wird ebenso aufgearbeitet, wie im vorigen Beispiel geschildert ist. Bei 148°/18 mm gehen 10.1 g Homo-piperonylamin über, d. s. 84% d. Th. Bei der Destillation hinterbleiben 0.1 g Rückstand, ein Vorlauf tritt nicht auf.

Das Pikrat schmilzt bei 174°, das Chlorhydrat bei 209°; beide Schmelzpunkte entsprechen den Angaben von Decker und Becker<sup>17)</sup>.

<sup>14)</sup> Adams u. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2171 [1923].

<sup>15)</sup> Dissertat. von L. Baerwald [Frankfurt/Main, 1935].

<sup>16)</sup> Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 230043; Friedl, Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 1228 [1910—1912].

<sup>17)</sup> Decker u. Becker, A. **395**, 293 [1913].