

und 100 cm³ Essigester gelöst, dann fügte man soviel Wasser hinzu, bis eben eine Trübung eintrat, welche durch Essigesterzusatz beseitigt werden konnte. Nun wurde mit 60 g frischreduziertem Nickelkatalysator im Schüttel-Autoklaven während 16 Stunden unter 75 Atm. Druck bei 75° hydriert. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert, den Rückstand unterwarf man der Destillation mit Wasserdampf. Das Destillat wurde kongosauer gemacht und eingedampft, auf diese Weise wurde das Chlorhydrat der primären Base gewonnen. Vorher jedoch wurde noch ausgeäthert, es konnte eine stark aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten werden (5 g), welche unter 13 mm Druck von 165—166° überdestillierte und nach dem Erstarren den Smp. 59—60° besass, es war α -Naphthyl-carbinol, der Körper war entstanden durch weitere Hydrierung des zuerst gebildeten Naphtaldehydes. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde stark alkalisch gemacht und im Extraktionsapparat ausgeäthert. Auf solche Weise konnten 25 g reine sekundäre Base erhalten werden, gereinigt über das Nitrat; das entspricht einer theoretischen Ausbeute von 71,1%. Dieses Verfahren dürfte demnach eine bequeme Darstellung des Di-(α -naphthomethyl)amins ermöglichen.

Es ist bemerkenswert, wie diese verhältnismässig kleine Änderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an sekundärem Amin verdoppelte. Wir hatten schon früher gefunden, dass Temperaturerhöhung oder Druckerhöhung allein keine wesentliche Verbesserung bedeuteten, erst die Vereinigung beider führte zum Ziel.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

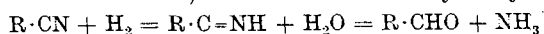
82. Katalytische Hydrierung von Cyanderivaten mit Nickel.

Hydrierung von Oxy-benzonitrilen und ihren Methyläthern

von H. Rupe und Willy Brentano.

(27. III. 36.)

Aus den zahlreichen aus unserem Institut hervorgegangenen Arbeiten über die katalytische Hydrierung der Cyanverbindungen mit Nickelkatalysator geht hervor, dass bei der Reduktion der rein aromatischen Nitrile häufig neben Aminen auch Aldehyde entstehen. Ihre Bildung ist leicht zu erklären: das zunächst entstandene Aldim wird nicht weiter reduziert, sondern durch Hydrolyse gespalten.



Es war nun für uns von einem gewissen Interesse zu untersuchen, ob es gelänge, durch Hydrierung der aromatischen Oxy-

cyanide zu den wichtigen Oxy-aldehyden zu gelangen. Die ersten Versuche auf diesem Gebiete zeigten, dass zwar in der Tat auch hier die gewünschten Aldehyde entstanden, aber in verhältnismässig schlechter Ausbeute. Das rührt zweifellos davon her, dass der zunächst entstandene Aldehyd mit gleichzeitig gebildetem primärem Amin eine *Schiff'sche* Base bildet, welche dann weiter zum sekundären Amin reduziert wurde. Deswegen benutzten wir einen Kunstgriff, der schon von *Rupe* und *Hodel*¹⁾ angewandt wurde, nämlich Hydrierung in Gegenwart von Phenylhydrazin. Dabei konnte der zunächst entstandene Aldehyd sich zum Phenylhydrazon kondensieren, welches nicht weiter hydriert wurde. In der Tat bedeutete dieses Verfahren eine grosse Verbesserung der Darstellung der Aldehyde, indem viel grössere Ausbeuten erzielt wurden. Auf den zeitlichen Verlauf der Hydrierung wirkte dieser Zusatz etwas hindernd, sie dauerte bedeutend länger als die Hydrierung ohne Phenylhydrazin.

Hydrierung von o- und p-Methoxy-benzonitril bei verschiedenen Drucken.

Hydrierung des 1,4-Methoxy-benzonitrils. Das Ausgangsmaterial konnte aus p-Anisidin nach *Sandmeyer* leicht und in guter Ausbeute dargestellt werden.

Das Produkt der Einwirkung von Cuprocyanid auf die Diazolösung wurde mit Wasserdampf destilliert, nachdem vorher mit Salzsäure neutralisiert worden war. Das Nitril wurde nach dem Übertreiben in Äther aufgenommen, der Äther getrocknet und abdestilliert. p-Methoxy-benzonitril krystallisiert in langen weissen oder schwach hellgelben Nadeln und schmilzt bei 60°, unter einem Drucke von 18 mm destilliert es bei 137°, Ausbeute 75% der Theorie.

Hydrierung ohne Druck. 15 g des Nitriles, gelöst in 130 cm³ Wasser, 120 cm³ Alkohol und 40 cm³ Essigester wurden nach Zusatz von 30 g frischreduziertem Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2½ Stunden war die Hydrierung beendet, total aufgenommen wurden 5 Liter Wasserstoff, die berechnete Menge für 2 H₂ betrug 6,92 Liter Wasserstoff (Kurve 1). Nun wurde vom Katalysator abgesaugt und dieser dreimal mit Alkohol und Essigester ausgekocht. Aus dem farblosen, nach Ammoniak riechenden Filtrat wurden die Lösungsmittel unter Verwendung eines Kolonnenaufsatzes abdestilliert. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich ein dicker weisser Krystallbrei von Chlorhydraten aus, der entstandene Anisaldehyd wurde durch Ausäthern isoliert. Er destillierte unter 12 mm Druck von 134—135° über, in einer Ausbeute von 2,2 g. Der salzsaure, die Chlorhydrate enthaltende Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Äther gründlich ausgeschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung gingen zunächst beim Destillieren unter 10 mm Druck 5 g einer farblosen Flüssigkeit bei 115—117° über. Die Analyse zeigte, dass hier die

¹⁾ Helv. 6, 865 (1924).

primäre Base, das p-Methoxy-benzylamin (Anisylamin) vorlag¹⁾, ihr Chlorhydrat bildet schöne weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 230—231°.

7,07 mg Subst. gaben 0,624 cm³ N₂ (18°, 744 mm)
 C₉H₁₁ON Ber. N 10,21 Gef. N 10,13%

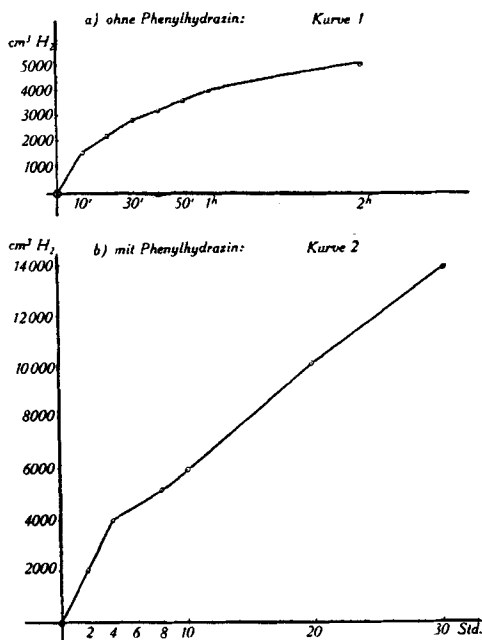


Fig. 1.
 Hydrierungskurven von p-Methoxy-benzonitril.

Nun folgte eine weitere Fraktion: 4,8 g einer farblosen öligen Flüssigkeit destillierten unter 10 mm Druck bei 225—230° über. Der Körper war die sekundäre Base Di-(p-methoxy-benzyl)-amin²⁾, sie erstarrte bei 35—37°.

10,565 mg Subst. gaben 0,510 cm³ N₂ (18°, 744 mm)
 C₁₆H₁₉O₂N Ber. N 5,45 Gef. N 5,53%

Hydrierung unter höherem Druck. Da die Ausbeuten an Aldehyd, wie dieser Versuch zeigt, sehr gering waren, so wurde jetzt eine Hydrierung unter hohem Druck und bei höherer Temperatur unternommen. 25 g p-Methoxy-benzonitril wurden in 130 cm³ Alkohol, 130 cm³ Wasser und 60 cm³ Essigester gelöst und unter Zusatz von 60 g Nickelkatalysator unter 110 Atm. Wasserstoffdruck auf 140° erwärmt. Nach 2 Stunden wurde die Temperatur auf 90° erniedrigt, worauf noch weitere 12 Stunden unter demselben Drucke

¹⁾ A. 117, 240 (1861); A. 214, 332 (1882); B. 20, 2407 (1887).
²⁾ A. 241, 333 (1887); A. 117, 243 (1861).

mit Wasserstoff geschüttelt wurde. Die auf solche Weise erhaltene Ausbeute von Anisaldehyd betrug 3,5 g, sie war also genau dieselbe, wie bei dem vorher beschriebenen Versuche der Hydrierung ohne Druck. Neben dem Aldehyd erhielten wir noch durch fraktionierte Destillation 1,82 g primäre und 8,5 g sekundäre Base.

Hydrierung von p-Methoxy-benzonitril unter Zusatz von Phenylhydrazin. 30 g p-Methoxy-benzonitril lösten wir in einer Mischung von 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser und 30 cm³ Essigester, dazu kamen 30 g frischdestilliertes Phenylhydrazin und 60 g Nickelkatalysator. Die Hydrierung verlief langsam, in der Stunde wurden durchschnittlich 1,4 Liter Wasserstoff aufgenommen, vgl. Kurve 2, Figur 1. In 30 Stunden wurden total 13,75 Liter Wasserstoff aufgenommen, die ber. Menge für 2 H₂ war 10,83 Liter. Das Reaktionsgemisch, das stark nach Ammoniak roch, wurde vom Katalysator abgesogen und dieser mehrmals mit Alkohol und Essigester ausgekocht. Aus dem farblosen Filtrate entfernten wir die Lösungsmittel durch Abdestillieren mit einer Kolonne, zurück blieb eine ziemlich kompakte, gelbgrüne Masse. Sie wurde mit Eis versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dann wurde mit Äther erschöpfend extrahiert und die tiefrote Lösung, die das Phenylhydrazon des Anisaldehydes enthielt, über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand zu einer roten Krystallmasse. Nach dem Umlösen aus warmem Alkohol konnten daraus schöne, citronengelbe Krystalle erhalten werden, welche den für das Phenylhydrazon des p-Methoxybenzaldehydes angegebenen Smp. von 120° besaßen. Der Rest der alkoholischen Lösung, der nicht mehr krystallisierte, aber einen intensiven Geruch nach Anisaldehyd besaß, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, aus der ätherischen Lösung konnten durch Destillation unter 12 mm Druck 3,2 g Anisaldehyd gewonnen werden, vom Sdp. 134—135°. Die Ausbeute an Phenylhydrazon betrug 8,1 g, das entspricht 5,0 g Aldehyd, somit wurden im ganzen 8,2 g Anisaldehyd erhalten im Gegensatz zu der Hydrierung ohne Phenylhydrazin, wo die Ausbeute 4,4 g betrug.

Die Lösung, welche die Chlorhydrate der primären und sekundären Base neben Anilin-chlorhydrat enthielt, wurde alkalisch gemacht, der Niederschlag ausgeäthert und die braungefärbte Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Aufarbeitung wurden durch Destillation unter 10 mm Druck folgende Ausbeuten an Basen erhalten:

Anilin	Sdp. 10 mm	72—74°	Ausbeute	24,5 g
prim. Base	Sdp. 10 mm	115—117°	„	10,5 g
sek. Base	Sdp. 10 mm	226—227°	„	1,5 g
undestillierbare Rückstände			„	1,5 g

Hydrierung des 1,2-Methoxy-benzonitrils. Das Ausgangsmaterial wurde aus o-Anisidin nach *Sandmeyer* dargestellt¹⁾. Es wurde als farbloses Öl erhalten von aromatischem Geruch, das unter 12 mm Druck bei 135° konstant überdestillierte, die Ausbeute betrug 70% der Theorie. Eine Lösung von 20 g o-Methoxy-benzonitril in 130 cm³ Alkohol, 130 cm³ Wasser und 60 cm³ Essigester wurden unter Zusatz von 40 g Nickelkatalysator unter einem Wasserstoffdruck von 100 Atm. bei 130° hydriert. Nach 10 Stunden wurde vom Katalysator abgesaugt und dieser mehrmals mit Alkohol und Essigester ausgewaschen, die Filtrate wurden eingeeengt. Die braune Flüssigkeit machte man mit verdünnter Salzsäure sauer und extrahierte mit Äther. Bei der Aufarbeitung erhielten wir 9,4 g o-Anisaldehyd als farblose Flüssigkeit vom Sdp._{12 mm} 128—130°. Die Menge des hier entstandenen Aldehydes war also bedeutend grösser als bei der Druckhydrierung des p-Derivates. Die Untersuchung der wässrig-salzsäuren Lösung, in welcher die bei der Reduktion entstandenen Basen enthalten waren, ergab nach der Extraktion der alkalisch gemachten Flüssigkeit ein Öl, von welchem zunächst 3,24 g unter 10 mm Druck bei 120—125° überdestillierten; es war eine starke Base, die aus der Luft Kohlensäure anzog. Die Analyse zeigte, dass hier o-Methoxy-benzylamin²⁾ vorlag.

3,535 mg Subst. gaben 0,312 cm³ N₂ (18°, 745 mm)
 C₈H₁₁ON Ber. N 10,21 Gef. N 10,30%

Die nächste Fraktion, ein dickflüssiges, schwachgelbes Öl, lag zwischen 200—210°. Der Analyse nach war es die sekundäre Base Di(-o-methoxy-benzyl)-amin in einer Ausbeute von 2,95 g.

3,814 mg Subst. gaben 10,44 mg CO₂ und 2,52 mg H₂O
 C₁₆H₁₉O₂N Ber. C 74,66 H 7,45%
 Gef. „ 74,68 „ 7,41%

Die angewandten 20 g o-Methoxy-benzonitril lieferten bei der Druckhydrierung:

o-Anisaldehyd	9,40 g
o-Methoxy-benzylamin	3,24 g
Di(-o-methoxy-benzyl)amin . . .	2,95 g
undestillierbare Rückstände . . .	2,90 g
	18,40 g

Hydrierung von o-Methoxy-benzonitril unter Zusatz von Phenylhydrazin. Die Lösung von 25 g o-Methoxy-benzonitril, 160 cm³ Alkohol, 170 cm³ Wasser und 40 cm³ Essigester wurde nach Zusatz von 25 g Phenylhydrazin und 50 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff ohne Überdruck geschüttelt. Die Hydrierung verlief wesentlich schneller als die der p-Verbindung, sie war in

¹⁾ B. 23, 2742 (1890); A. 337, 233 (1904).

²⁾ Beilstein Bd. XIII, S. 580.

5 Stunden schon beendet, wobei 8,5 Liter Wasserstoff aufgenommen worden waren, während die ber. Menge für 2 H₂ 9,02 Liter beträgt, (siehe Kurve 3, Figur 2). Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel schied sich ein Öl ab, das unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure

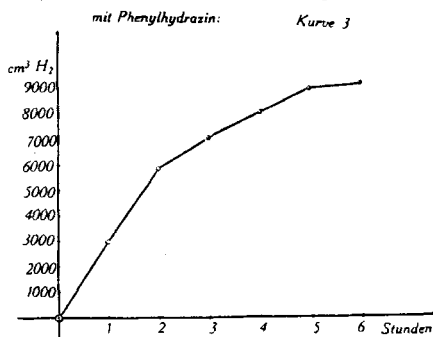


Fig. 2.

Hydrierungskurve von o-Methoxy-benzonitril.

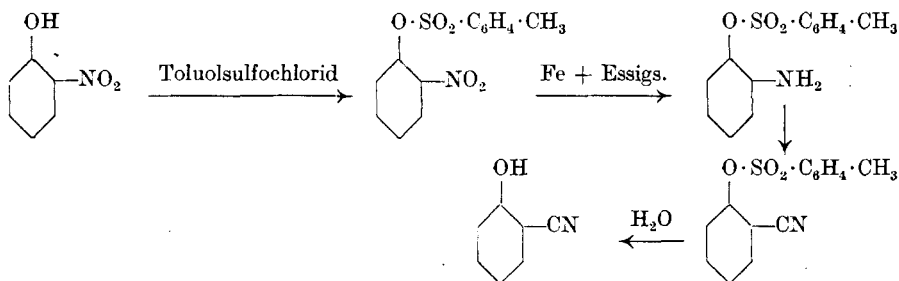
und Äther geschüttelt wurde. Im Äther war auffallenderweise kein Phenylhydrazon enthalten, sodass der Ätherrückstand sogleich destilliert werden konnte. Unter 12 mm Druck ging zuerst eine kleine Menge Essigsäure über, ca. 0,5 g, dann destillierte der reine Aldehyd von 128—130° über. Die Ausbeute betrug 16,5 g = 65% der Theorie. Zweifellos war intermediär, wie die gute Ausbeute beweist, ein Phenylhydrazon entstanden, das aber offenbar durch das vorhandene Wasser leicht hydrolysiert wurde. Als basische Bestandteile wurden erhalten

Anilin	Sdp. 10 mm	72—74°	Ausbeute	20,0 g
Prim. Base	Sdp. 10 mm	120—121°	„	5,4 g
undestillierbare Rückstände			„	2,3 g

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die o-Verbindung bei der Hydrierung eine bedeutend grössere Ausbeute an Aldehyd liefert als die p-Verbindung.

Katalytische Hydrierung von o-Oxy-benzonitril.

Wir suchten zunächst nach einer bequemen Darstellungsweise von o-Oxy-benzonitril, die nach folgendem Schema verlaufen sollte:



40 g o-Nitrophenol wurden unter kräftigem Rühren in eine Lösung von 50 g Natriumcarbonat in 2 Liter Wasser bei 80° eingetragen. Dann wurde unter weiterem starken Rühren p-Toluolsulfchlorid in kleinen Anteilen so lange hinzugegeben, bis ein Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier keine Färbung mehr zeigte, was ca. 30 Minuten dauerte. Der Ester wurde mit Eis ausgefällt, abgesogen, mit warmem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt war beinahe quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man den reinen Ester in Form von schwachgrauen feinen Krystallnadeln vom Smp. 81⁰¹⁾. Mit fast quantitativer Ausbeute gelang es, das Nitroderivat auf folgendem Wege zu reduzieren. In 200 cm³ siedendes Wasser wirft man einen grossen Überschuss an feinem Eisenpulver und gibt dazu 8—9 cm³ Eisessig. In das siedende Gemenge wird unter sehr kräftigem Rühren das Nitroderivat in kleinen Anteilen hinzugegeben. Es trat jeweils eine energische Reaktion ein, verbunden mit starker Temperaturerhöhung. Die Reduktion war in ca. 1½ Stunden beendet, dann wurde bis zum Erkalten gerührt, auf dem Wasserbade eingedampft und das Eisenpulver mit heissem Alkohol extrahiert. Aus dem Alkohol schieden sich beim Abkühlen schöne weisse Krystallblättchen aus vom Smp. 104° des Toluolsulfo-esters des o-Aminophenols²⁾. Die Base liess sich gut diazotieren, aber die Überführung in das Nitril nach der *Sandmeyer*'schen Reaktion gab so schlechte Ausbeuten, dass hier weiter nicht darauf eingegangen werden soll.

Wir haben in der Folge das Nitril aus Salicylaldoxim dargestellt. Das Oxim selbst wurde aus dem Aldehyd mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Pyridin gewonnen.

1. Hydrierung ohne Zusatz von Phenylhydrazin. 20 g o-Cyanphenol, 150 cm³ Alkohol, 120 cm³ Wasser und 40 cm³ Essigester, dazu 40 g Nickelkatalysator, total aufgenommen 6450 cm³ Wasserstoff, die ber. Menge für 2 H₂ wäre 8067 cm³ gewesen (Kurve 6, Figur 3). Bei der Aufarbeitung des Hydrierungsgemisches wurden

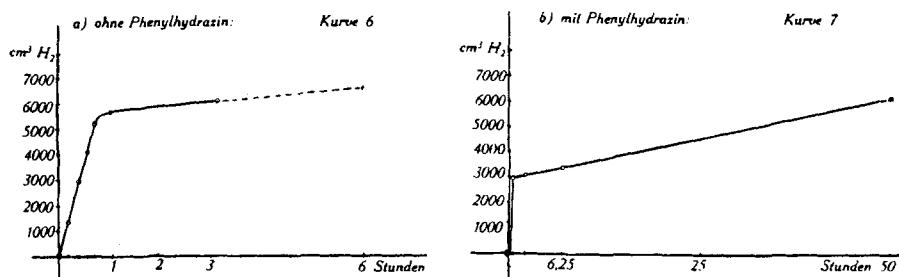


Fig. 3.

Hydrierungskurven von o-Oxy-benzonitril.

¹⁾ A. 332, 63 (1904).

²⁾ B. 34, 240 (1901).

8 g an reinem Salicylaldehyd gewonnen. Die Menge der basischen Bestandteile betrug 9,55 g, das o-Oxy-benzylamin konnte durch Umkrystallisieren aus Äther in schönen kleinen, weissen Nadeln erhalten werden, vom Smp. 124^o¹⁾.

2. Hydrierung unter Zusatz von Phenylhydrazin. 15 g o-Cyanphenol, 100 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser, 30 cm³ Essigester, dazu 30 g Phenylhydrazin und 30 g Nickelkatalysator. Die Ausbeute an Phenylhydrazon betrug 13 g, das entspricht 7,5 g reinem Aldehyd. Durch den Zusatz von Phenylhydrazin stieg die Aldehydausbeute um ungefähr 10%.

Katalytische Hydrierung von p-Oxy-benzonitril.

1. Hydrierung ohne Zusatz von Phenylhydrazin. p-Oxy-benzonitril wurde aus p-Amidophenol nach *Sandmeyer*²⁾ in einer Ausbeute von 62% erhalten. 30 g des Nitrils, gelöst in 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser und 50 cm³ Essigester, dazu kamen 60 g Nickelkatalysator. Die Hydrierung war schon nach 6 Stunden beendet, im ganzen wurden 11,2 Liter Wasserstoff aufgenommen, während die ber. Menge für 2 H₂ 12 Liter betrug. Es wurde vom Katalysator abgesaugt und letzterer zweimal mit Alkohol und Essigester ausgekocht. Aus der hellgelben Lösung wurden Alkohol und Essigester mit einer Kolonne abdestilliert, dann wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine sehr zähflüssige dunkelbraune Masse, die allmählich krystallinisch erstarrte, sie wurde aus Wasser umkrystallisiert und ergab den reinen p-Oxybenzaldehyd in schönen Krystallblättchen vom richtigen Smp. 115^o, Ausbeute 12,2 g. Zur Gewinnung der basischen Anteile machte man mit Natronlauge alkalisch, ätherte aus und erhielt auf diese Weise eine braunrote, ölige Flüssigkeit, die beim Erwärmen unter starker Zersetzung Ammoniak abspaltete. Ein Teil der Base wurde deshalb in ihr Chlorhydrat umgewandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose Tafeln erhalten wurden, die sich über 95^o zersetzten; es war das Chlorhydrat des p-Oxy-benzylamins. Die Base gibt auch ein schönes Perchlorat mit 60-proz. Perchlorsäure. 30 g p-Oxy-benzonitril ergaben 12,2 g Oxybenzaldehyd und 16,1 g eines Gemisches von p-Oxy-benzylamin und der sekundären Base Di(-p-oxy-benzyl)-amin.

2. Hydrierung unter Zusatz von Phenylhydrazin. Die Lösung wurde angesetzt mit 20 g p-Oxy-benzonitril, 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser und 60 cm³ Essigester, dazu kamen 25 g Phenylhydrazin und 40 g Nickelkatalysator. Die Hydrierung verlief bedeutend langsamer als die vorhergehende ohne Zusatz von Phenylhydrazin, sie war erst nach 28 Stunden beendet (Kurve 5, Figur 4),

¹⁾ B. **23**, 3017 (1890).

²⁾ B. **20**, 2954 (1887).

im ganzen wurden aufgenommen 7,25 Liter Wasserstoff, während die ber. Menge für 2 H₂ 8 Liter betrug. Die Ausbeute an Phenylhydrazon betrug 18,8 g, das entspricht 10,85 g reinem Aldehyd.

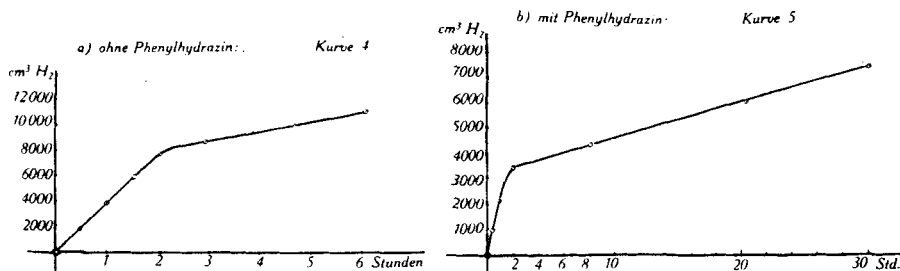


Fig. 4.

Hydrierungskurven von p-Oxy-benzonitril.

Zusammenstellung der bei der Hydrierung der Nitrile erhaltenen Ausbeuten an Aldehyd in Prozenten des Ausgangsmaterials.

Nitril	ohne Phenylhydrazin	mit Phenylhydrazin	Ausbeute-Verbesserung
p-Oxy-benzonitril . . .	40,66%	54,25%	13,59%
o-Oxy-benzonitril . . .	40,0%	50,0 %	10,0 %
p-Methoxybenzonitril .	14,66%	27,33%	12,67%
o-Methoxybenzonitril .	40,5 %	66,0 %	25,5 %

Beim Betrachten der Kurven fällt auf, dass bei der Hydrierung in Gegenwart von Phenylhydrazin ein scharfer Knick ziemlich genau dann eintritt, wenn 1 Mol Wasserstoff aufgenommen ist. An diesem Punkte ist die Reduktion der Cyan- zur Aldimgruppe beendet, es kommt dann zur Hydrolyse, zur Entstehung des Aldehydes und zur Bildung des Phenylhydrazones. Das zweite Mol Wasserstoff wird viel langsamer aufgenommen, es dient zur Reduktion des Phenylhydrazins zu Ammoniak und Anilin. Nur Kurve 3 (Hydrierung des o-Methoxy-benzonitrils) zeigt diesen Knick weniger deutlich.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.