

Darstellung höherer primärer n-Alkylamine und Di-(n-alkyl)-hydrazine durch katalytische Hydrierung von Polyenaloximen und -azinen

Von GÜNTER LOSSE und JUTTA MÜLLER

Inhaltsübersicht

Die Polyenaloxime und -azine liefern bei der katalytischen Druckhydrierung an RANEY-Nickel-Kontakten in guter Ausbeute die entsprechenden Mono-n-alkylamine. Durch Reduktion der Polyenalazine mit Lithiumaluminiumhydrid gewinnt man zunächst Di-(n-polyenyl)-hydrazine, deren vorsichtige Weiterhydrierung zu den Di-(n-alkyl)-hydrazinen führt.

Höhere aliphatische Amine besitzen in mehrfacher Hinsicht, z. B. zur Herstellung von Invertseifen als technische Zwischenprodukte Bedeutung^{1) 2)}. Sie werden gewöhnlich aus den Fettalkoholen über die Halogenide durch Umsatz mit Ammoniak oder Aminen gewonnen.

In dieser Untersuchung haben wir geprüft, ob und in welcher Ausbeute diese Verbindungen aus den SCHIFFSchen Basen der Polyenale, wie z. B. den Oximen oder Azinen zugänglich sind. Dieser Weg erschien unter anderem deshalb von Vorteil, weil die Polyenale leicht aus dem jederzeit verfügbaren Acetaldehyd aufgebaut³⁾ und so bequem aliphatische Amine beliebiger Kettenlänge synthetisiert werden können. Die Auswahl der zur Azomethinbildung verwendeten Komponente erfolgte dabei unter dem Gesichtspunkt, daß nach vollendeter Hydrierung außer dem Amin keine weiteren Reaktionsprodukte zu erwarten waren.

Während der katalytischen Hydrierung der Polyenalazine zu den Aminen finden gleichzeitig drei Reaktionen statt:

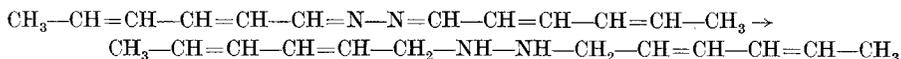
1. Hydrierung der C=C-Bindungen;
2. Hydrierung der C=N-Bindungen;
3. Hydrierende Spaltung der N-N-Bindung.

¹⁾ O. WESTPHAL u. R. JERCHEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1002 (1940).

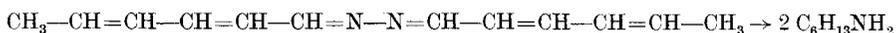
²⁾ L. TAUB u. F. LEUCHS, DRP 681850 vom 14. 4. 1933; FRIEDLÄNDER, Bd. **24**, 387 (1941).

³⁾ R. KUHN u. M. HOFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2164 (1930).

Da deshalb bei unvollständigem Verlauf der Hydrierung mit Nebenprodukten unbekannter Art gerechnet werden mußte, versuchten wir zunächst über deren Natur dadurch Aufschluß zu erhalten, daß wir die C=N-Bindung des Hexadienalazins selektiv mittels Lithiumaluminiumhydrid reduzierten. Dieses Reagens wirkt spezifisch auf polare Mehrfachbindungen⁴⁾ und läßt die C=C-Bindungen unangetastet. Es führte in 90proz. Ausbeute zum Di-(n-hexadienyl)-hydrazin.

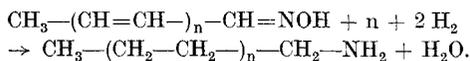


Durch vorsichtige katalytische Hydrierung mittels RANEY-Nickel unter milden Bedingungen (20 Stunden, 100 Atm., 40°) ließ sich hieraus das Di-(n-hexyl)-hydrazin gewinnen. Die energische Hydrierung des Di-(n-hexadienyl)-hydrazins (20 Stunden, 100 Atm., 80°) führte dagegen in 80proz. Ausbeute direkt zum n-Hexylamin. Ebenso läßt sich auch unmittelbar aus Hexadienalazin durch energische Hydrierung mit RANEY-Nickel (40 Stunden, 100 Atm., 90°) n-Hexylamin in 80proz. Ausbeute gewinnen:



In allen diesen Hydrierungsversuchen zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zugunsten der Aminbildung unter gleichzeitiger Abnahme partiell hydrierter Nebenprodukte durch Temperaturerhöhung wesentlich gesteigert werden kann.

Zur Darstellung der höheren primären Amine wählten wir als Ausgangsprodukt die Polyenaloxime, weil die Hydrierung hier wegen des Fehlens von Hydrazinzwischenstufen übersichtlicher verläuft. Auf diese Weise ließ sich unter Verwendung von RANEY-Nickel als Katalysator bei 100 Atm., 140° und 24stündiger Hydrierung aus Oktatrienal- und Dekatetraenaloxim in über 90proz. Ausbeute Octyl- und Decylamin gewinnen.



Auf dieselbe Art wurde das bei der Acetaldehydkondensation anfallende Gemisch der höheren festen Polyenale³⁾, welches hauptsächlich aus Verbindungen von C₁₂ bis C₁₆ besteht, in das Oxingemisch verwandelt und der katalytischen Hydrierung unterworfen. Aus dem rohen Hydrierungsprodukt, also dem Gemisch der primären n-Alkylamine von C₁₂ bis C₁₆, ließ sich das Dodecylamin in 30proz. Ausbeute, bezogen auf

⁴⁾ G. F. WOODS, N. C. BOLGIANO u. D. E. DUGGAN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1801 (1955).

Ausgangsstoff	Lösungs- mittel	Kataly- sator	Zeit	Druck	Temp.	Ausbeute an Hexyl- amin
25 g Di- (n-hexadienyl)- hydrazin	150 ml Dioxan	1 g RANEY- Nickel	23 Std.	100 Atm.	40°	10%
25 g Di- (n-hexadienyl)- hydrazin	150 ml Dioxan	1 g RANEY- Nickel	68 Std.	100 Atm.	40°	26%
25 g Di- (n-hexadienyl)- hydrazin	150 ml Dioxan	1 g RANEY- Nickel	8 Tage	100 Atm.	40°	80%
25 g Di- (n-hexadienyl)- hydrazin	100 ml sec. Bu- tanol	1 g RANEY- Nickel	20 Std.	100 Atm.	80°	80%
15 g Hexa- dienalazin	150 ml sec. Bu- tanol	RANEY- Nickel	40 Std.	100 Atm.	70°	70%
15 g Hexa- dienalazin	150 ml sec. Bu- tanol	1 g RANEY- Nickel	40 Std.	100 Atm.	90°	80%

das rohe Amingemisch destillativ isolieren. Die Arbeiten zur Isolierung und Identifizierung der höheren Amine sind noch im Gange.

Praktischer Teil

(Alle Schmelzpunkte sind korrigiert)

Hexadienal, Oktatrienal sowie die höheren festen Polyenale wurden nach R. KUHN und M. HOFFER³⁾, Dekatetraenal nach T. REICHSTEIN und Mitarb.⁵⁾ dargestellt.

Hexadienal: Sdp.₃₅ 66—70°; Oktatrienal: Sdp.₂₀ 92—110°; Dekatetraenal: Sdp._{0,5} 90—105°.

Die Azine und Oxime ließen sich entsprechend l. c.³⁾ aus den Polyenaldehyden und Hydroxylamin bzw. Hydrazinhydrat gewinnen. Hexadienalzin: Schmp. 173—173,5°; Oktatrienaloxim: Schmp. 186—187°.

Das Oximgemisch aus den höheren festen Polyenalen wurde wie folgt gewonnen: Zur Lösung von 126 g der höheren festen Polyenale in einem Liter Dimethylformamid wurde eine konz. wäßrige Lösung von 150 g Hydroxylaminhydrochlorid, die mit 85 g Ätznatron versetzt war, unter CO₂-Atmosphäre, Rühren und Kühlung hinzugefügt. Nach 12stündigem Stehen wurde das Oximgemisch mit Wasser ausgefällt und aus Wasser—Alkohol umgefällt. Ausbeute 50 g.

a) Di-(n-hexadienyl)-hydrazin

4,8 g Lithiumaluminiumhydrid wurden in 140 cm³ abs. Äther suspendiert und unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung sowie Rühren im Verlaufe einer Stunde die

⁵⁾ T. REICHSTEIN, C. AMMAN u. G. TRIVELLI, Helv. chim. Act. **15**, 261 (1932).

Suspension von 3,4 g Hexadienalazin in 1 Liter abs. Äther in kleinen Portionen hinzugeben. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde gerührt und dann der Lithiumaluminiumhydridüberschuß mit der äquivalenten Menge Wasser zersetzt. Nach dem Absaugen der Hydroxyde wurde die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther unter Stickstoffatmosphäre abdestilliert. Ausbeute: 90% d. Th., Schmp. 64—67°.

$C_{12}H_{20}N_2$ (192,3) ber.: C 75,00; H 10,42; N 14,58;
gef.: C 74,43; H 9,27; N 14,49.

b) Di-(n-hexyl)-hydrazin

25 g Di-(n-hexadienyl)-hydrazin wurden in 150 cm³ sec. Butanol gelöst und bei Gegenwart von 1 g RANEX-Nickel⁶⁾ 20 Stunden bei 40° und unter 100 Atm. hydriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und mitgebildeten n-Hexylamins (s. unter c) wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Nach Abtrennen einer mittleren Fraktion gewinnt man 6,5 g reines Di-(n-hexyl)-hydrazin. Sdp.₁₂ 125—130°.

$C_{12}H_{28}N_2$ (200,4) ber.: N 14,00; gef.: N 14,25.

c) n-Hexylamin aus Di-(n-hexadienyl)-hydrazin

25 g Di-(n-hexadienyl)-hydrazin wurden in 100 cm³ sec. Butanol gelöst und unter Zugabe von 1 g RANEX-Nickel 20 Stunden bei 80° und unter 100 Atm. hydriert. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abdestilliert, wobei das Hexylamin mit überging. Es wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in das Destillat als Hydrochlorid isoliert. Ausbeute 80% d. Th. Schmp. 218—219°. Misch-Schmp. mit authentischem Hexylaminhydrochlorid 218—219°.

$C_6H_{15}N \cdot HCl$ (137,5) ber.: C 52,36; H 11,63; N 10,18;
gef.: C 52,60; H 11,78; N 10,30.

Zur Freisetzung der Base wurde Hexylaminhydrochlorid in der vierfachen Menge abs. Äther suspendiert und bei 0° Ammoniak eingeleitet. Nach Abtrennen des Ammonchlorides und Abdestillieren des Äthers gewinnt man in fast theoretischer Ausbeute die freie Base. Sdp.₇₆₀ 129—130°.

$C_6H_{15}N$ (101,0) ber.: C 71,29; H 14,85; N 13,86;
gef.: C 70,90; H 14,77; N 14,10.

d) n-Hexylamin aus Hexadienalazin

15 g Hexadienalazin wurden in 150 cm³ sec. Butanol bei Gegenwart von 1 g RANEX-Nickel 40 Stunden bei 90° und 100 Atm. hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Ausbeute 87% d. Th. Sdp.₇₆₀ 129—130°. Schmp. des Hydrochlorides 218—219°; Misch-Schmp. mit authentischem Hexylaminhydrochlorid 218—219°.

e) n-Octylamin

10 g Octatrienaloxim wurden in 150 cm³ sec. Butanol unter Zugabe von 10 cm³ 25proz. Hydrazinhydrat am RANEX-Nickel-Kontakt 24 Stunden bei 140° und 100 Atm. hydriert. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel vertrieben und das zurückbleibende

⁶⁾ R. PAUL u. G. HILLY, Bull. Soc. chim. France **6**, 1393 (1939); HOUBEN-WEYL, 4. Aufl. 1955, Bd. 4, Teil 2, S. 173.

rohe Hydrierungsprodukt fraktioniert destilliert. Ausbeute 90% d. Th. Sdp.₁₂ 75—80°; Schmp. des Hydrochlorides 203—204°.

$C_8H_{19}N \cdot HCl$ (165,5) ber.: C 58,00; H 12,08; N 8,45;
gef.: C 57,98; H 12,10; N 8,60.

f) n-Decylamin

10 g Dekatetraenaloxim wurden unter gleichen Bedingungen wie bei dem Oktatrienaloxim beschrieben, zum n-Decylamin hydriert. Ausbeute 90% d. Th. Sdp.₇₆₀ 216—218°. Schmp. des Hydrochlorides 199—201°.

$C_{10}H_{23}N \cdot HCl$ ber.: C 62,01; H 12,40; N 7,23;
gef.: C 61,83; H 12,79; N 7,68.

g) n-Dodecylamin

50 g Oximgemisch der höheren festen Polyenale wurden in 150 cm³ sec. Butanol gelöst und unter Zugabe von 5 cm³ 33proz. NaOH und 5 g RANEY-Nickel 24 Stunden bei 140° und 100 Atm. hydriert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wurde der Rückstand destillativ aufgearbeitet. Ausbeute 30% d. Th. Sdp.₇₆₀ 247—249°; Sdp.₁₂ 128°.

$C_{12}H_{25}N$ (185,4) N ber.: 7,57; N gef.: 7,06.

*Halle, Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1960.