

Base $C_{13}H_{12}N_2$.

Die Base ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und fast unlöslich in Wasser. In heißem Wasser löst sie sich ein wenig, so daß man sie, wenn auch nur schlecht, aus Wasser krystallisieren kann. Ist sie schon ziemlich rein, dann läßt sie sich auch ganz gut aus wäßrigem Methylalkohol umlösen. Schmp. $230 - 232^\circ$.

5.210 mg Sbst.: 15.170 mg CO_2 , 2.82 mg H_2O . — 3.420 mg Sbst.: 0.431 ccm N (19° , 740 mm). — 3.333 mg Sbst.: 0.439 ccm N (20° , 728 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. C 79.59, H 6.12, N 14.29. Gef. C 79.43, H 6.07, N 14.11, 14.44.

Das salzaure Salz krystallisiert aus einer warmen Lösung der Base in 2-n. Salzsäure in feinen Nadeln, die auch zu weiterer Reinigung aus 1-2-proz. Salzsäure krystallisiert werden. In reinem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Die ganz verdünnten Lösungen zeigen eine sehr schöne, blaue Fluorescenz; in konz. Lösung und auch bei Zugabe von Säure verschwindet diese jedoch immer mehr — ein Verhalten, das genau dem des salzauren Phenanthridins gleichkommt. Das salzaure Salz zersetzt sich langsam oberhalb von 270° unter allmählichem Schwarzfärben.

5.279 mg Sbst.: 11.045 mg CO_2 , 3.03 mg H_2O . — 2.985 mg Sbst.: 0.287 ccm N (17° , 737 mm). — 0.0903 g Sbst.: 0.0514 g AgCl.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Ber. C 58.10, H 6.33, N 10.43, Cl 13.22.

Gef. „, 57.07, „, 6.57, „, 10.81, „, 14.08.

Das Pikrat krystallisiert in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. $258 - 260^\circ$.

4.852 mg Sbst.: 9.435 mg CO_2 , 1.71 mg H_2O . — 2.602 mg Sbst.: 0.378 ccm N (17° , 736 mm).

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 53.65, H 3.53, N 16.47. Gef. C 54.28, H 3.94, N 16.31.

204. S. Wassiljew: Katalytische Reduktion aliphatischer Oxime in Gegenwart von Nickel bei Zimmer-Temperatur.

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

(Eingegangen am 26. März 1927.)

Werden Acetaldoxim und Acetoxim in gasförmigem Zustande bei $180 - 220^\circ$ im Wasserstoff-Strom über fein verteiltes Nickel geleitet, so entstehen, wie bekannt, primäre und sekundäre Amine, denen geringe Mengen tertiärer Amine beigegeben sind¹⁾. Gulewitsch und Broude²⁾ haben nachgewiesen, daß Acetaldoxim und Propionaldoxim bei Gegenwart von kolloidalem Palladium bei Zimmer-Temperatur zu tertiären Aminen reduziert werden, während primäres Äthylamin unter diesen Bedingungen nicht verändert wird. Die Entstehung der tertiären Amine kann also nicht auf dem Wege über die primären Amine erfolgen. Mignonac³⁾, der die Reduktion von Oximen der aromatischen und fett-aromatischen Reihe in Gegenwart von Nickel bei Zimmer-Temperatur und in absolut-alkoholischer Lösung untersucht hat, zeigte, daß unter diesen Bedingungen die entsprechenden Imine gebildet werden.

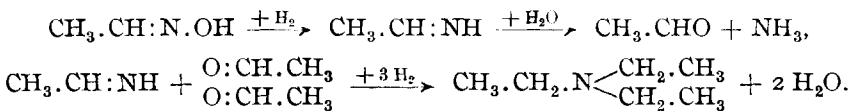
Von diesen Befunden ausgehend äußerte Gulewitsch²⁾ die Vermutung, daß das als Zwischenprodukt entstehende Imin durch Wasser hydrolysiert

¹⁾ P. Sabatier: La catalyse en chimie organique, 143 [1920].

²⁾ B. 57, 1645 [1924], 58, 798 [1925].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 170, 936 [1920], 171, 114 [1920].

wird, wobei Aldehyd und Ammoniak gebildet werden; darauf folgt dann die Kondensation von 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Imin, und es entsteht nach der Hydrierung das tertiäre Amin:



Beim Studium der Reduktion aromatischer Nitrile gelangten Rupe und Hodel⁴⁾ zu einer ähnlichen Auffassung über den Mechanismus des Reduktionsvorganges. Auch in diesem Falle ist nach ihrer Meinung das Imin als Zwischenprodukt anzusehen, das entweder zum primären Amin reduziert werden kann, oder aber hydrolysiert wird, wobei es in den Aldehyd und dann in das entsprechende sekundäre Anin übergeht. Durch Absaugen des entstehenden Aldehyds mit Phenyl-hydrazin konnten sie die Ausbeute an primärem Amin erhöhen, während es unter normalen Bedingungen als Nebenprodukt auftritt, die Hauptmasse aber aus sekundärem Amin besteht.

Auf Veranlassung von Prof. Wl. Gulewitsch habe ich nun die Produkte der Reduktion aliphatischer Oxime in Gegenwart von fein verteilem Nickel unter ähnlichen Bedingungen untersucht, wie bei den Versuchen von Gulewitsch und Broude⁵⁾. Es stellte sich heraus, daß dabei andere Reaktionsprodukte entstehen als die von diesen Autoren bei Gegenwart von kolloidalem Palladium erhaltenen.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung des Katalysators⁶⁾.

Nickelnitrat wurde mittels Soda auf Kieselgur niedergeschlagen, die zuvor mit reiner, konz. Salpetersäure bis zur vollständigen Eisen-Freiheit gewaschen worden war. Das so erhaltene Pulver wurde mit heißem Wasser gewaschen, bis durch Diphenylamin kein NO_3^- mehr nachgewiesen werden konnte, dann durch ein Sieb geschlagen und im Wasserstoff-Strom bei $280-330^\circ$ reduziert. Die Reduktion wurde bei 10 g Katalysator-Pulver mindestens 30 Stdn. fortgeführt, bis im Ableitungsrohr keine Ansammlung von Wassertropfen mehr stattfand. Der Wasserstoff wurde aus metallischem Zn und H_2SO_4 hergestellt und durch Waschflaschen mit HgCl_2 , Ag_2SO_4 , alkalischer Permanganatlösung (2 Flaschen) und konz. H_2SO_4 (3 Flaschen) geleitet. Die Analyse des Katalysator-Pulvers ergab einen Nickel-Gehalt von 7 %.

Reduktion von Acetaldoxim.

Versuch 1: Der Katalysator, der ca. 40 Stdn. reduziert worden war, entzündete sich beim Übertragen in den Kolben. Oxim-Menge 2.1 g. Reduktion in wäßriger Lösung (ca. 40 ccm), unter 1 Atm. Überdruck und kräftigem Schütteln. Geschwindigkeit der Senkung des Quecksilbers im Manometerrohr um $1\frac{1}{2}$ cm: Nach $9\frac{1}{2}$ Min. vom Versuchsbeginn an in 42 Sek.; nach 13 Min. in 28 Sek.; nach 17 Min. in 22 Sek.; nach 27 Min. kam die Reaktion zum Stillstand. Absorbiert wurden 897 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm), d. h. 56 % d. Th. Der Kolbeninhalt roch stark ammoniakalisch. Nach Zusatz von HgO wurde die Flüssigkeit in verd. Salzsäure überdestilliert, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft, der Rückstand

⁴⁾ C. 1923, III 1467. ⁵⁾ B. 57, 1652 [1924].

⁶⁾ Über Nickel als Katalysator bei Zimmer-Temperatur und seine Beeinflussung durch Gifte vergl. Kelber, B. 49, 55 [1916], 50, 305 [1917], 54, 1701 [1921], 55, 139, 2193 [1922], 57, 136, 142 [1924]; vergl. auch Leitz, Journ. prakt. Chem. [2] 108, 52, zit. nach C. 1924, II 1554.

nochmals mit absol. Alkohol extrahiert, wieder abgedampft und die wäßrige Lösung des Rückstandes mit HAuCl₄ gefällt. Der entstandene krystallinische Niederschlag (0.4 g) wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0.2025 g Sbst.: 0.0969 g Au. — C₄H₁₂NCl₄Au. Ber. Au 47.7. Gef. Au 47.9.

Versuch 2: Der Katalysator (9 g) war etwa 30—40 Stdn. reduziert worden; nach Abschluß der Reduktion wurde CO₂ durchgeleitet und aus dem Schüttelkolben die Luft ebenfalls vor dem Eintragen des Katalysators durch CO₂ verdrängt. Oxim-Menge 2.1 g. Reduktion in wäßriger Lösung (ca. 40 ccm). Geschwindigkeit der Senkung des Quecksilbers: Beim Beginn des Schüttelns in 2 Min. 30 Sek.; nach 11 Min. in 1 Min. 20 Sek.; nach 1 Stde. in 1 Min. 20 Sek.; nach 2 Stdn. in 2 Min. 30 Sek. In 4 Stdn. wurden 1295 ccm Wasserstoff absorbiert (0°, 760 mm), d. h. 85 % d. Th. Das rohe Chloroaurat wog 1 g.

0.2051 g Sbst.: 0.0973 g Au. — C₄H₁₂NCl₄Au. Ber. Au 47.7. Gef. Au 47.4.

Um die erhaltene Verbindung zu identifizieren, wurde das Chloroaurat des Diäthylamins aus käuflichem Diäthylamin-Hydrochlorid hergestellt. Die Krystalle beider Salze zeigten starken Dichroismus (orangegelb-grün); Auslösung parallel der langen Kante; Krystalle ihrer Länge nach negativ.

Versuch 3: Katalysator (10 g), 30—40 Stdn. reduziert; CO₂ durchgeleitet. Oxim-Menge 2.3 g. Reduktion in absol.-alkoholischer Lösung (ca. 40 ccm). Absorptions-Geschwindigkeit: Senkung um 1¹/₂ cm beim Beginn des Schüttelns in 1 Min. 20 Sek.; nach 1 Stde. in 1 Min. 35 Sek.; nach 2 Stdn. in 2 Min. 20 Sek. In 3 Stdn. wurden 1600 ccm H₂ absorbiert (0°, 760 mm), oder 93 % d. Th. Das rohe Chloroaurat wog 0.9 g.

0.3180 g Sbst.: 0.1520 g Au. — C₄H₁₂NCl₄Au. Ber. Au 47.7. Gef. Au 47.8.

Die Substanz erwies sich krystallographisch als mit der im Versuch 2 isolierten identisch.

Reduktion von Propionaldoxim.

Katalysator (9 g) 30—40 Stdn. reduziert; CO₂ durchgeleitet. Oxim-Menge 2.0 g. Reduktion in wäßriger Lösung (40 ccm). Senkungs-Geschwindigkeit des Quecksilbers: Nach 2 Min. in 40 Sek.; nach 10 Min. in 4 Min.; nach 2 Stdn. in 4 Min. In 3 Stdn. wurden 1000 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), d. h. 82 % d. Th. aufgenommen. Da das Chloroaurat leicht löslich ist, wurde die Substanz als Chloroplatinat (3 g) isoliert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser waren keine Krystalle von Ammoniumchloroplatinat mehr nachweisbar.

Das erhaltene Propylamin-Platinchlorid bildete Krystalle mit paralleler Auslösung, der Länge nach positiv.

0.3067 g Sbst.: 0.1126 g Pt.

(CH₃.CH₂.CH₂.NH₂.HCl)₃PtCl₄. Ber. Pt 37.0. Gef. Pt 36.7.

Reduktion von Isovaleraldoxim.

Katalysator (9 g), ca. 30—40 Stdn. reduziert; CO₂ durchgeleitet. Oxim-Menge 3.2 g. Reduktion in alkoholischer Lösung (40 ccm); in Wasser ist das Oxim unlöslich. Senkungs-Geschwindigkeit des Quecksilbers: Nach 10 Min. in 4 Min.; nach 3 Stdn. 50 Min. in 4 Min.; nach 4 Stdn. Schluß. 1130 ccm Wasserstoff absorbiert (0°, 760 mm), d. h. 80 % der Theorie. Nach Zusatz von MgO wurde die Flüssigkeit in verd. HCl überdestilliert, das Destillat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft und die wäßrige Lösung des Rückstandes mit HAuCl₄ gefällt. Das Rohprodukt (1.2 g) wurde 1-mal aus heißem Wasser krystallisiert.

0.3149 g Sbst.: 0.1454 g Au. — 0.2462 g Sbst.: 6.14 g n/10-H₂SO₄ (nach Kjeldahl) = 8.6 mg N.

(CH₃)₂CH.CH₂.CH₂.NH₂.HAuCl₄. Ber. N 3.3, Au 46.2. Gef. N 3.5, Au 46.2.

Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die scharf ausgesprochene Individualität, welche verschiedene Oxime bei der katalytischen Reduktion in Gegenwart des Palladiums äußern⁷⁾, zeigt sich auch bei der Reduktion in Gegenwart von Nickel: während das Acetaldoxim dabei Diäthylamin als Reduktionsprodukt lieferte, wurden aus den Oximen des Propion- und Isovaleraldehyds die entsprechenden primären Amine erhalten.

2. Neben den Aminen entsteht bei der Reduktion von Oximen Ammoniak.

3. Die Reduktion in Gegenwart von Nickel geht anders vor sich als in Gegenwart von Palladium: während Acet- und Propionaldoxim mit Palladium ausschließlich zu tertiären Aminen hydriert werden, bilden sich bei Gegenwart von Nickel das sekundäre (Diäthylamin) bzw. das primäre Amin (Propylamin).

4. Das Lösungsmittel (Wasser bzw. Alkohol), in welchem die Reduktion ausgeführt wurde, hatte bei diesen Versuchen keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit und das Produkt der Reaktion.

205. Jul. Salkind: Über die Bildung von geometrischen Isomeren bei der Reduktion der Acetylen-glykole.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Im Jahre 1923 habe ich¹⁾ gezeigt, daß bei der Reduktion des Tetramethyl-butindiols in Gegenwart von kolloidalem Palladium zwei geometrische Isomere des Tetramethyl-butendiols gebildet werden, von denen das eine (α -Form, Schmp. 76.5—77°) leichter Wasser abspaltet, als das andere (β -Form, Schmp. 69—69.5°) und somit von mir als die malenoide Form erkannt wurde. Beide Äthylen-Derivate stellen primäre Produkte der Reaktion dar. Im Jahre 1925 erschien dann eine Abhandlung von Hrn. M. Bourguel²⁾, der mehrere Acetylen-Derivate der Halbhydrierung unterworfen hat und dabei immer nur *cis*-Derivate isolieren konnte. Auch Tetramethyl-butindiol lieferte ihm nur ein Produkt — die β -Form —, von der α -Form dagegen konnte Bourguel nur Spuren bemerken. Auch bezweifelt der Verfasser die Richtigkeit meiner Auffassung dieser β -Form als fumaroides Isomeres. Da in allen anderen Fällen, die von ihm untersucht wurden, immer nur *cis*-Derivate entstanden, und da diese β -Form des Tetramethyl-butendiols leichter löslich ist und niedriger schmilzt, als die α -Form, so hält M. Bourguel, entgegen meiner Ansicht, die letztere Form für fumaroid und die β -Form für malenoid. Soviel aus der Abhandlung von Hrn. Bourguel zu ersehen ist, wurden von ihm weder die von mir angegebenen Bedingungen zur Darstellung des α -Isomeren innegehalten, noch meine experimentellen Gründe für die Auffassung dieser Form als malenoid nachgeprüft.

Inzwischen hat meine Konfigurations-Bestimmung der stereoisonierenden Äthylen-glykole durch das Studium der refraktometrischen Daten seitens K. v. Auwers und B. Ottens³⁾ Bestätigung gefunden. Im März-Heft der diesjährigen Berichte teilen nun die HHrn. E. Ott und R. Schröter⁴⁾ die

⁷⁾ B. 57, 1645—1653 [1924].

¹⁾ B. 56, 187 [1923].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1753.

³⁾ B. 57, 440 [1924].

⁴⁾ B. 60, 624 [1927].