

kein Niederschlag mehr ausfiel. Der entstandene flockige, ockergelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol, Aceton und Äther gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.665 g.

Nach der Analyse ergibt sich für den Komplex die Formel:

$C_8H_{10}NO_8Fe_{1.22} \cdot CH_3OH$ (348.4) Ber. C 31.02 H 4.06 N 4.02
Gef. C 30.46 H 4.04 N 4.02 Fe 19.3

— — —

KURT KAHR und CLAU BERTHER

Katalytische Oxydation von primären Aminen zu Oximen mit Wasserstoffperoxyd

Aus den Forschungslaboratorien der Holzverzuckerungs AG, Domat/Ems (Schweiz)
(Eingegangen am 13. August 1959)

Aliphatische, araliphatische sowie alicyclische Mono- und Diamine können katalytisch in Gegenwart von löslichen Salzen der Wolfram-, Molybdän- und Uransäure mit Wasserstoffperoxyd zu den entsprechenden Oximen oxydiert werden. Die Reaktion geht auch mit Aminen mit funktionellen Gruppen, sofern diese Gruppen durch Oxydation nicht angegriffen werden.

Von E. BAMBERGER und Mitarbeitern¹⁾ wurden erstmalig primäre Amine mittels neutralisierter Sulfomonopersäure (CAROSCHE Säure) zu Oximen oxydiert. Diese Oxydation wurde bei primären Aminen durchgeführt, deren die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom primär oder sekundär gebunden war. Im ersten Falle wurden Aldoxime und im letzteren Ketoxime erhalten. Als Zwischenprodukte wurden Hydroxylaminverbindungen angenommen, die aber sogleich zu Oximen weiteroxydiert wurden. Je nach den Reaktionsbedingungen ging deren Oxydation bis zu den Nitronsäuren bzw. Nitroverbindungen weiter. In allen Fällen war die oxidative Wirkung der Sulfomonopersäure so stark, daß die Oxydation zu den Oximen nicht eindeutig verlief.

In neuerer Zeit konnten besonders durch Einwirkung organischer Persäuren auf die primären Amine die den Oximen isomeren Nitrosoverbindungen erhalten werden²⁾. Wir haben nun eine neue Methode gefunden, die es erlaubt, Oxime durch Oxydation der aliphatischen, primären Amine mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart katalytischer Mengen von löslichen Salzen der Wolfram-, Molybdän- oder Uransäure herzustellen. Die Reaktion verläuft unter wesentlich milderden Bedingungen; es bilden sich dabei keine Nitroso- oder Nitrokörper. Bei dieser Methode werden die Amine unter exothermer Reaktion bereits bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Aldoximen oder Ketoximen oxydiert. Von anderen Autoren³⁾ ist später gefunden worden, daß

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2262 [1901]; **35**, 4293 [1902]; **36**, 701 [1903].

²⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 953069 v. 8. 6. 1952, FARBENFABRIKEN BAYER AG; C. 1957, 5706.

³⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 1021358 v. 13. 1. 1955, BAD. ANILIN- & SODA-FABRIK AG; C. 1958, 11662.

man diese Amine in Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Katalysatoren, wie wir sie für unsere Oxydation mit Wasserstoffperoxyd verwendet haben, auch mit molekularem Sauerstoff durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht zu Oximen oxydieren kann. Die Ausbeuten sind hierbei aber nicht befriedigend.

Die katalytische Oxydation mit Wasserstoffperoxyd verläuft über die Hydroxylaminstufe zum Oxim:



Oxydation primärer Amine mit wässr. H_2O_2 in Gegenwart von Natriumwolframat zu Oximen

Amin	Lösungs- mittel	Oxyd.- Temp. °C	Um- satz %	Aus- % d.Th.	Oxim
I. Aliphatische Monoamine					
n-Butylamin	Wasser/ Äthanol	15	100.0	57.0	n-Butyraldoxim, Sdp. 152° (Lit.: 154°)
n-Propylamin	Wasser	5	93.0	41.0	n-Propionaldoxim, Sdp. 132° (Lit.: 131°)
Isopropylamin	Wasser	5	95.0	64.5	Acetonoxim, Schmp. 60° (Lit.: 60°)
Äthylamin	Wasser	0	41.2	5.0	Acetaldoxim, Schmp. 46° (Lit.: 47°)
II. Aliphatische Diamine					
1,6-Hexamethyl- lendiamin	Wasser	15	75.3	60.0	Hexandialdoxim, Schmp. 168° (aus 2n Essigsäure) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ Ber. C 49.97 H 8.39 (144.1) Gef. C 50.11 H 8.27
Äthylendiamin	Wasser	10	97.4	18.5	Glyoxim, Schmp. 175° (Lit.: 178°)
III. Alicyclische Amine					
Cyclohexyl- amin	Wasser	15	96.5	85.0	Cyclohexanon-oxim, Schmp. und Misch-Schmp. 90°
2-Methyl-cyclo- hexylamin	Wasser/ Methanol	15	98.1	77.8	2-Methyl-cyclohexanon-oxim, Schmp. und Misch-Schmp. 41°
Bis-[4-amino- cyclohexyl]- methan	Wasser	15	94.0	43.2	Bis-[4-oximino-cyclohexyl]-methan, Schmp. 203° $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ Ber. C 65.51 H 9.31 N 11.76 (238.3) Gef. C 65.44 H 9.36 N 11.88
IV. Araliphatische Amine					
Benzylamin	Wasser/ Methanol	15	91.0	64.5	Benzaldoxim, Schmp. 34.5° (Lit.: 35°)
Xylylendiamin	Wasser	15	74.6	76.0	Terephthalaldoxim, Schmp. 194° (Lit.: 200°)
V. Amine mit funktionellen Gruppen					
4-Äthoxy-cyclo- hexylamin	Wasser	15	87.2	40.1	4-Äthoxy-cyclohexanon-oxim, Sdp.s 108–111°, n_D^{25} 1.4891 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ Ber. C 61.12 H 9.70 N 9.00 (157.2) Gef. C 61.12 H 9.62 N 8.91
4-Amino-cyclo- hexanol	Wasser	15	100.0	20.9	4-Hydroxy-cyclohexanon-oxim, Sdp. ₁₁ 161–164° $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ Ber. C 55.79 H 8.58 (129.1) Gef. C 55.33 H 8.18

Tabelle (Fortsetzung)

Amin	Lösungs- mittel	Oxyd.- Temp. °C	Um- satz %	Ausb. % d. Th.	Oxim
2-Methylol- cyclo- hexylamin	Wasser	15	90.0	57.6	2-Methylol-cyclohexanon-oxim, Schmp. 87° <chem>C7H13NO2</chem> Ber. C 58.72 H 9.15 N 9.78 (143.1) Gef. C 58.83 H 9.01 N 9.92
4-Carbäthoxy- cyclohexylamin	Wasser	15	68.0	50.8	4-Carbäthoxy-cyclohexanon-oxim, Sdp. ₁₁ 166° <chem>C9H15NO3</chem> Ber. C 58.36 H 8.16 N 7.56 (185.2) Gef. C 58.67 H 8.25 N 7.31
<i>p</i> -Aminomethyl- benzoësäure	Wasser	15	67.7	91.1	<i>p</i> -Carboxy-benzaldoxim, Schmp. 208° <chem>C8H7NO3</chem> Ber. C 58.18 H 4.27 N 8.48 (165.1) Gef. C 58.36 H 4.32 N 8.23
ϵ -Amino- capronsäure- amid	Wasser	15	100.0	25.0	ϵ -Oximino-capronsäure-amid, Schmp. 154° <chem>C6H12N2O2</chem> Ber. C 49.98 H 8.39 N 19.43 (144.1) Gef. C 50.56 H 8.30 N 19.43
ϵ -Amino- capronsäure- äthylester	Wasser	15	100.0	37.3	ϵ -Oximino-capronsäure-äthylester, Sdp. ₁₁ 149 - 152° <chem>C8H15NO3</chem> Ber. C 55.47 H 8.73 N 8.07 (173.1) Gef. C 55.39 H 8.59 N 7.98
Glykokoll- äthylester	Wasser	15	99.7	47.6	Oximino-essigsäure-äthylester, Sdp. ₁₀ 105 - 106° <chem>C4H7NO3</chem> Ber. C 41.02 H 6.03 N 11.96 (117.1) Gef. C 40.80 H 6.00 N 12.00
DL- α -Alanin- äthylester	Wasser	15	100.0	73.7	α -Oximino-propionsäure-äthylester, Schmp. 96 - 97° <chem>C5H9NO3</chem> Ber. C 45.79 H 6.92 N 18.66 (131.1) Gef. C 45.64 H 6.69 N 18.41
Äthanolamin	Wasser	15	58.4	57.7	Glykolaldoxim, Schmp. 48 - 50°. Zersetzt sich allmählich an der Luft <chem>C2H5NO2</chem> Ber. N 18.61 (75.0) Gef. N 18.41

Die als Zwischenprodukt entstehende Hydroxylaminverbindung kann unterhalb von 0° isoliert werden⁴⁾. Im allgemeinen ist die Ausbeute an Ketoximen besser als an Aldoximen, da diese zu den Hydroxamsäuren weiteroxydiert werden und Aldehyde bilden. Als Nebenprodukte der Ketoxime finden sich meist noch geringe Mengen der entsprechenden Ketone.

Auf diese Weise können auch Dioxime aus Diaminen, einschließlich derer, die zwischen den aliphatisch gebundenen Aminogruppen aromatische Reste enthalten, hergestellt werden. Weiterhin ist es möglich, Oxime mit funktionellen Gruppen aus solchen Aminen zu erhalten, die Hydroxy-, Äthoxy-, Methylol-, Carboxy-, Carbäthoxy-, Carbamid-Gruppen und dergleichen aufweisen. Die Tabelle vermittelt eine Übersicht über unsere Versuche.

Durch Hydrolyse der Oxime kann man zu Aldehyden und Ketonen mit funktionellen Gruppen gelangen, die nach anderer Herstellungsart nur schwierig zu gewinnen sind. Aus den Oximen können ebenfalls durch Beckmannsche Umlagerung die entsprechenden Lactame hergestellt werden, die zur Darstellung von neuen Polyamiden geeignet sind.

⁴⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 951933 v. 19. 3. 1953, SYNTHESE CHEMIE GMBH.; C. 1957, 3662.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE^{*)}

Amin/Oxim-Additionsverbindungen

Die bei der Oxydation gebildeten Oxime können mit den Ausgangsaminen, je nach den Temperaturverhältnissen, schwer lösliche kristallisierte oder ölige Additionsverbindungen im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 geben. Eine Ausnahme machen die Diamine und primären Amine mit anderen funktionellen Gruppen. Die vollständige Oxydation des Amins gelingt bei der Bildung von schwer löslichen Amin/Oxim-Additionsverbindungen durch Zugabe von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, besonders von einwertigen Alkoholen. Hierbei werden die ausgefällten Additionsverbindungen wieder in Lösung gebracht. Für eine präparative Herstellung der Oxime durch katalytische Oxydation mit Wasserstoffperoxyd ist es vielfach nachteilig für eine gute Oximausbeute, die Amine restlos umzusetzen. Man bricht die Oxydation bei der Bildung der Amin/Oxim-Additionsverbindung oder bei einem bestimmten Aminumsatz ab und trennt das Amin vom Oxim durch Destillation. Die Amin/Oxim-Additionsverbindungen zerfallen in der Hitze in ihre Komponenten oder lassen sich auch in den meisten Fällen durch Wasserdampfdestillation gut abtrennen, wobei die meist niedriger siedenden Amine zuerst als Destillate übergehen.

Katalysatoren

Am wirksamsten sind die Elemente bzw. deren Säuren der VI. Nebengruppe des periodischen Systems. Ihre Wirksamkeit hat folgende Abstufung:

$$W > Mo > U$$

Der hohe Effekt der Wolframsäure bzw. ihrer Salze für die Oxydation der Amine beruht offenbar auf ihrer Fähigkeit, mehrere Oxydationsstufen bis zu den Perwolframaten zu bilden. Als Katalysatoren verwendet man vor allem die wasserlöslichen Alkali- und Ammoniumsalze sowie die Salze der umzusetzenden primären Amine mit Wolfram-, Molybdän- und Uranäsäure. Eine maximale katalytische Wirksamkeit wird beim Alkaliwolframat schon mit 0.01 Mol auf 1 Mol Amin erreicht. Für präparative Zwecke wählt man bis zu 0.04 Mol Alkaliwolframat pro Äquiv. Amin. Eine zu hohe Katalysatormenge bewirkt eine vorzeitige Zersetzung des Wasserstoffperoxydes und erhöht die Bildung der Nebenprodukte.

Reaktionsbedingungen

Die optimale Oxydationstemperatur liegt bei Verwendung von Wolframaten und Molybdaten um 20°, bei Verwendung von Uranaten sind Temperaturen bis zu 60° erforderlich. Um eine zu starke Verdünnung der Reaktionslösung zu vermeiden, verwendet man die handelsübliche 29–30-proz. Wasserstoffperoxydlösung. Die zur Oxydation von einem Äquiv. Amin zum entsprechenden Oxim theoretisch erforderliche Menge von 2 Molen Wasserstoffperoxyd reicht zur restlosen Umsetzung des Amins nicht aus, da mit abnehmender Aminkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt und das Oxydationsmittel zerfällt. Auch ist die Reaktionsfähigkeit der primären Amine verschieden, so daß in einigen Fällen ein Überschuß von Wasserstoffperoxyd bis zu 50% und mehr erforderlich ist.

Die Oxydation wird vorwiegend in wässriger Lösung durchgeführt. Für eine vollständige Umsetzung der Amine ist eine homogene Lösung erforderlich, die durch Zugabe von Methanol oder Äthanol erzielt wird. Meistens werden die reinen Aminen vorgelegt, und man fügt das Alkaliwolframat in wässriger Lösung zu, so daß eine möglichst konzentrierte Lösung entsteht, und setzt unter Kühlen und gleichmäßigem, nicht zu schnellem Rühren das Oxydationsmittel langsam hinzu. Zu schnelles Rühren verursacht ein Schäumen der Reaktionslösung und Ver-

^{*)} Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

luste an Wasserstoffperoxyd. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt am einfachsten durch Neutralisieren des nicht umgesetzten Amins mit Mineralsäuren und Extraktion des Oxims mittels organischer Lösungsmittel. Zur besseren Abscheidung oder Extraktion der Oxime kann man Neutralsalze, wie Kochsalz oder Natriumsulfat, zum Aussalzen zugeben.

Beispiele

Butyraldoxim: In eine Mischung von 73.13 g *n-Butylamin* und 109.0 g 12.2-proz. Natriumwolframat-Lösung werden bei 15° während 1 $\frac{3}{4}$ Stdn. unter langsamem Rühren und Kühlen 219.6 g 28-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung eingetragen. Während der Reaktion lässt man portionsweise 130 ccm Äthanol zutropfen, um die entstehende Emulsion wieder in Lösung zu bringen. Nach beendetem Eintropfen wird die grün gefärbte Lösung während 1 Stde. bei 15° weitergeführt. Die Reaktionslösung wird unter Kühlen neutralisiert und i. Vak. vom zugegebenen Äthanol befreit. Darauf wird mit 10-15% d. Vol. Kochsalz ausgesalzen, das erhaltene Öl abgetrennt und destilliert. Ausb. 50 g *Butyraldoxim*.

Hexandialdoxim: 58.0 g *Hexamethylendiamin* werden zu 1.66 g Natriumwolframat und 145 ccm Wasser zugegeben und mit 244.0 g Wasserstoffperoxyd (29-proz.) bei 15° oxydiert. Während der 3 stdg. Reaktion fällt das Dioxim als weißer Niederschlag aus. Dieser wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. In der währ. Lösung befinden sich noch 14.3 g nicht umgesetztes Diamin.

Cyclohexanon-oxim: 9.9 g *Cyclohexylamin* und 1.0 g Natriumwolframat in 60 ccm Wasser werden mit 19.5 g 35-proz. Wasserstoffperoxyd bei 15° oxydiert. Während der Oxydation fällt ein weißer Niederschlag aus (Additionsverbindung *Cyclohexylamin/Cyclohexanon-oxim*), der durch Zugabe von Methanol in Lösung gehalten wird. Nach der Reaktion wird neutralisiert und mit Äther erschöpfend extrahiert.

4-Äthoxy-cyclohexanon-oxim: 78.0 g *4-Äthoxy-cyclohexylamin* und 3.8 g Natriumwolframat in 450 ccm Wasser werden mit 106.0 g 35-proz. Wasserstoffperoxyd unter Stickstoff bei 15° oxydiert. Nach 2 Stdn. wird die Lösung ausgesalzen und mit Äther extrahiert.

ε-Oximino-capronsäure-äthylester: 31.8 g *ε-Amino-capronsäure-äthylester*, 1.25 g Natriumwolframat und 100 ccm Wasser werden mit 42.6 g 39.9-proz. Wasserstoffperoxyd oxydiert. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther extrahiert.

Succindialdoxim: 17.64 g *Tetramethylendiamin* werden mit 97.6 g 29-proz. Wasserstoffperoxyd in 80 ccm Wasser und 1.34 g Natriumwolframat bei 15° oxydiert. Nicht umgesetzt werden 1.29 g Diamin. Da das entstandene Dioxim nicht extrahiert werden kann, wird das Reaktionsprodukt vorsichtig i. Vak. eingedampft. Zurück bleibt ein rotes, viskoses Öl, das sich bei der Destillation zersetzt. Zur Identifizierung wird ein aliquoter Teil mit 2*n* HCl verseift und der entstandene Dialdehyd als Dinitrophenylhydrazone vom Schmp. und Misch-Schmp. 257° nachgewiesen.