Die Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel

(Vorläufige Mitteilung)

von

Hans Rupe und Karl Glenz.

(28. X. 22.)

Zu unseren Untersuchungen über optisch aktive Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen, über welche wir demnächst hoffen berichten zu können, waren wir genötigt, auch optisch aktive primäre Amine darzustellen. So gelang uns z. B., durch Reduktion des optisch aktiven Amylecyanids mit Natrium und Alkohol sehr bequem das optisch aktive Hexylamin zu erhalten; als wir aber dasselbe Cyanid mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zu reduzieren versuchten, machten wir die Beobachtung, dass nun ausschliesslich das sekundäre Amin (Dihexylamin) entstand. Wir versuchten deshalb, noch einige andere Nitrile auf dieselbe Weise zu reduzieren (Nickel und Wasserstoff in Lösung ohne Temperaturerhöhung und ohne Überdruck), machten aber immer dieselbe Erfahrung: stets entstand vorwiegend das sekundäre Amin. Wir möchten darüber eine kurze vorläufige Mitteilung bringen, um uns die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern, da, wie es scheint, auch von anderer Seite darüber gearbeitet werden soll¹⁾. *Paal* und *Gerum*²⁾ fanden vor einiger Zeit bei der Reduktion des Benzonitrils mit Palladium als Überträger Ähnliches, neben primären Aminen erhielten sie auch sekundäre³⁾. Bei unseren Versuchen überwog die Menge des sekundären Amins die des daneben entstandenen primären so stark, dass dies Verfahren vielleicht in manchen Fällen für die Gewinn-

¹⁾ B. 55, 2357 (1922).

²⁾ B. 42, 1553 (1909).

³⁾ *Paal* und *Gerum* arbeiteten mit nur sehr kleinen Mengen und haben, wie es scheint, die Verhältnisse nur qualitativ, nicht quantitativ festgestellt. Nach einem Patente von *Skita* und *Paal* (Frdl. 10, 96) wird Acetonitril durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium zu Äthylamin reduziert, also zur primären Base.

nung von sekundären Aminen praktisch sein dürfte. *Paal* und *Gerum* nehmen an, dass bei der Reduktion zunächst ein Aldehyd entstehe:

Dass diese Reaktion nach dem einfachen Schema:

verlaufen sollte, glauben wir ebenfalls nicht; allein, wenn die Ansicht von *Paal* und *Gerum* richtig wäre, so müsste bei der Reduktion immer gleich viel primäres und sekundäres Amin entstehen. Vielleicht gilt dies für rein aromatische Nitrile; bei unseren Versuchen war das jedenfalls nicht der Fall, denn die Menge des primärenamins war stets eine geringe. Wir erachten deshalb den Mechanismus der Reaktion noch nicht für aufgeklärt. Die Körper, die wir reduzierten, waren: Amylcyanid, Benzylcyanid, Phenyläthylcyanid. Bei diesen verlief die Reduktion im oben angegebenen Sinne. Anders ging die Reduktion des α -Cyan-camphers; hier entstand das entsprechende sekundäre Amin von der Formel:

das bereits bekannt ist¹⁾, nicht, oder höchstens in Spuren. Wir erhielten eine andere Base, die aber zweifellos nicht das noch unbekannte Camphomethylamin:

sein kann, da dieses ganz andere Eigenschaften haben müsste.

Wir versuchten ferner, noch ein Isonitril zu reduzieren und wählten dazu das leicht zugängliche o-Tolylisocyanid. Nach den interessanten Untersuchungen von *Paal* und *Skita*²⁾ lässt sich Cyanwasserstoff leicht

¹⁾ *Rupe* und *Kussmaul*, *Helv.* **3**, 515 (1920); *Rupe* und *Schmid*, *Helv.* **5**, 780 (1922).

²⁾ *R. Bauer* und *H. Wieland*, Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen, 1918.

zu Methylamin reduzieren in saurer Lösung und unter Druck mit kolloidalem Palladium. Gegenüber unserem Katalysator erwies sich das Isonitril als ein ziemlich starkes Gift, denn die Reaktion verlief ausserordentlich langsam und der Katalysator musste in der Zwischenzeit erneuert werden. Das in schlechter Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt ist vielleicht das von *Noelting*¹⁾ dargestellte Monomethylo-toluidin, also wiederum eine sekundäre Base, denn es liefert wie dieses ein öliges Nitrosamin. Es sei daran erinnert, dass *Nef* das Phenylisonitril mit Natrium und Amylalkohol zum Monomethylanilin reduzierte²⁾.

Experimentelles.

1. Reduktion des Amylcyanids zu Dihexylamin; $(C_6H_{13})_2NH$.

10 gr Amylcyanid³⁾ aus gewöhnlichem Amylalkohol wurden in einer Mischung von 50 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 40 cm³ Essigsäure-äthylester gelöst⁴⁾, mit 20 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. In 24 Stunden wurden 4630 cm³ aufgenommen, berechnet 4947 cm³ für 2H₂ (wahrscheinlich wäre die Reduktion in kürzerer Zeit verlaufen, allein sie musste in diesem Fall öfters unterbrochen werden). Als ungefähr die Hälfte der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, ging die Reduktion so langsam voran, dass der Katalysator durch 10 Minuten langes Einleiten von Luft aktiviert werden musste, worauf er sich sofort erholte.

Nach beendigter Reduktion zeigte sich starker Geruch nach Ammoniak. Nun wurde mit Wasserdampf destilliert, erst ging der Alkohol

¹⁾ *Noelting* und *L. Monnet*, B. 11, 2278 (1878).

²⁾ A. 270, 277 (1892).

³⁾ Amylcyanid wurde auf folgende Art dargestellt:

90 gr Amyljodid (aus Amylalkohol, Jod und gelbem Phosphor) und 60 gr Kaliumcyanid, in 360 cm³ 60-proz. Alkohol gelöst, wurden 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Hierauf wurde in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt (wegen eventuell entstandenem Isonitril) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Sdp. 150–155° bei 760 mm.

⁴⁾ Die Reduktionen mit unserem Nickelkatalysator ohne Überdruck und bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen am besten in wässriger Lösung, oder in 50-proz. Alkohol (je mehr Wasser, desto besser). Da manche Körper, wie gerade die hier zur Untersuchung benützten Cyanide, in verdünntem Alkohol zu schwer löslich sind, so verwenden wir jetzt einen Zusatz von Essigsäure-äthylester, ein Verfahren, das sich bestens bewährt hat.

über, dann ein ziemlich schwer flüchtiges Öl, das sich klar in verdünnter Salzsäure auflöste. Nach dem Eindampfen der Lösung wurden 10,8 gr Chlorhydrat erhalten. Es wurde mit Sodalösung zersetzt, das ausgeschiedene Öl ausgeäthert und über geglühter Pottasche getrocknet. Die Destillation ergab 5 gr eines dünnflüssigen, basisch riechenden Öles, welches unter 12 mm Druck von 109—115° überging (primäres Hexylamin, welches unter 760 mm von 120—124° siedet, konnte nicht beobachtet werden). Das Chlorhydrat des sek. Hexylamins ist in Wasser verhältnismässig schwer löslich und lässt sich daraus leicht umkrystallisieren. Es bildet schöne weisse perlmutterglänzende Blättchen:

0,2212 gr Subst. gaben 0,1434 gr AgCl
 $C_{12}H_{28}NCl$ Ber. Cl 16,04 % Gef. 16,03 %

Über sekundäres Dihexylamin fanden wir nur eine alte Angabe von *J. Pelouze* und *A. Cahours*¹⁾. Sie gewannen es aus einem Hexan, das aus amerikanischem Petroleum herausdestilliert war. Für den Siedepunkt ihrer sekundären Base geben sie 190—195° an, aber es lässt sich jetzt natürlich nicht feststellen, was für ein Hexan sie in Händen hatten.

Das, wie es scheint, noch unbekannte Nitrosamin wurde durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit erhalten, mit Äther extrahiert und in ätherischer Lösung mit Soda gewaschen. Es ist ein aromatisch riechendes Öl, welches die *Liebermann'sche* Nitrosoreaktion deutlich gibt.

2. Reduktion des Benzylcyanides zu Di-phenyläthyl-amin; $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$.

Ansatz: 15 gr Benzylcyanid, 75 cm³ Alkohol, 75 cm³ Wasser, 17 cm³ Essigester mit 30 gr Katalysator. Von den berechneten 6000 cm³ Wasserstoff wurden in 11 Stunden 4530 cm³ aufgenommen, also ca. 80 % der Theorie. Starker Ammoniakgeruch. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht nur wenig flüchtige Substanz über. Im Kolben bleibt ein dickes Öl zurück, es wurde mit Äther ausgeschüttelt (samt dem Katalysator), der Äther abdestilliert (das Gewicht der freien Base betrug 7 gr) und dann mit Salzsäure behandelt. Das Chlorhydrat, aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet mattglänzende weisse Blättchen.

0,2286 gr Subst. gaben 0,1264 gr AgCl
 $C_{16}H_{20}NCl$ Ber. Cl 13,56 % Gef. 13,67 %

¹⁾ J. 1863, 528.

Das mit Wasserdampf erhaltene Destillat wurde mit Salzsäure sauer gemacht und zur Trockene eingedampft. Aus dem Gemisch von Salmiak und Chlorhydrat der Base wurde das letztere durch Auskochen mit Alkohol abgetrennt. Das trockene Salz wog 1,6 gr, das entspricht 1,3 gr freier Base.

Wir nehmen an, dass es das primäre Phenyläthylamin war. Die kleine Menge der Substanz erlaubte eine genauere Untersuchung noch nicht. Immerhin ergibt sich, dass auch hier die sekundäre Base weit- aus das Hauptprodukt der Reaktion vorstellt.

Nitrosamin des sek. Di-phenyläthyl-amins; $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N-NO$.

Zur Darstellung des Nitrosamins wurde die freie Base in Eisessig gelöst, mit etwas verdünnter Salzsäure vermischt und dann mit Natriumnitritlösung im Überschuss versetzt. Das Nitrosamin fällt sofort krystallinisch aus; es wird abgenutscht, getrocknet, in kaltem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Das reine Nitrosamin krystallisiert in schönen weissen, spiegelnden Blättchen, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren den Smp. 53—54° zeigen.

0,1578 gr Subst. gaben 15,7 cm³ N₂ (15°, 736 mm)
C₁₆H₁₈N₂O Ber. N 11,05 % Gef. 11,20 %

3. Reduktion des Phenyl-äthyl-cyanids¹⁾ zu Di-phenylpropyl-amin; $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$.

Ansatz: 10 gr Cyanid, 75 cm³ Alkohol, 75 cm³ Wasser, 20 cm³ Essigester. Nach Zusatz von 20 gr Katalysator wurden nach sechs- stündigem Schütteln 2940 cm³ Wasserstoff aufgenommen, während sich für 2H₂ 3660 cm³ berechnen, demnach wurden wieder ca. 80 % Wasserstoff angelagert. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging nur sehr wenig flüchtige Base über. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Extraktion mit Äther 5 gr freie Base erhalten. Ihr Chlor- hydrat bildet, aus heissem Wasser umkrystallisiert, schöne, weisse seidenglänzende Blättchen.

0,2202 gr Subst. gaben 0,1068 gr AgCl
C₁₈H₂₄NCl Ber. Cl 12,25 % Gef. 12,37 %

¹⁾ Phenyläthylecyanid erhielten wir folgendermassen: 30 gr Phenyläthylbromid und 30 gr Kaliumcyanid wurden in 200 cm³ 60-proz. Alkohol über Nacht gekocht. Auf- arbeitung wie beim Amylcyanid. Sdp. 13 mm, 128—130°.

Das Chlorhydrat der primären Base wurde wie oben angegeben gewonnen und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Sein Gewicht betrug 0,8 gr.

Nitrosamin des Di-phenylpropyl-amins.

Das Nitrosamin wurde wie das des Di-phenyläthyl-amins dargestellt. Es fiel zunächst ölig aus, erstarrte aber unter Eiskühlung krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es verfilzte weisse Nadeln vom Smp. 55—56°.

0,2144 gr Subst.¹⁾ gaben 18,60 cm³ N₂ (12°, 730 mm)

C₁₈H₂₂N₂O. Ber. N 9,95 % Gef. 9,84 %

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Quelques nouvelles séries de phosphotungstates

par

F. Kehrmann et R. Mellet.

(30. X. 22.)

Ayant depuis longtemps abandonné l'étude des acides complexes, j'ai demandé en 1915 à mon collègue, M. le professeur *Mellet*, de bien vouloir reprendre ces travaux, en collaboration avec moi, en particulier l'étude de quelques séries de phosphotungstates, dont j'avais entrevu la formation en 1892.

Les premiers résultats de nos nouvelles recherches furent communiqués à la Société suisse de chimie en mars 1916. Ces travaux furent ensuite interrompus pendant quelques années, par suite de la maladie de mon collègue, et ne purent être repris qu'en 1921. Il nous semble utile d'en donner dès maintenant un aperçu général, bien qu'aucune des différentes parties de cette étude ne soit encore terminée.

F. Kehrmann.

Lorsqu'on acidifie faiblement par l'acide acétique une solution très concentrée d'un mélange de tungstate et de phosphate de sodium, on obtient au bout de quelques jours une cristallisation abondante formée d'un mélange de deux sels complexes.

¹⁾ Die Analyse verdanke ich Herrn stud. chem. F. Becherer.