

Reduktion von Cyclohexanonisoxim (α -Ketoexamethylenimin)

Von

Adolf Müller und Paul Bleier

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Nach einer Mitteilung von Wallach¹ aus dem Jahre 1902 soll durch Reduktion von Cyclohexanonisoxim (α -Ketoexamethylenimin),



das siebengliedrige Hexamethylenimin, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$, gebildet werden. Auf Grund einer Wiederholung seiner Versuche, die aber zu anderen Ergebnissen führten, kam Wallach in einer im Jahre 1905 veröffentlichten Abhandlung² jedoch zu dem Schlusse, daß bei dieser Reduktion nicht Hexamethylenimin, sondern das isomere Cyclohexylamin (Hexahydroanilin), $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2$, entstehen soll. Über diesen Gegenstand finden sich seither keine weiteren Untersuchungen in der Literatur.

Da Hexamethylenimin und einige seiner Derivate nunmehr gut bekannt sind³, war eine Entscheidung darüber, ob Wallach bei seiner ersten Untersuchung nicht doch Hexamethylenimin in Händen gehabt hat, leicht zu treffen. Die Eigenschaften des Wallachschen Hexamethylenimins (Kochpunkt, Schmelzpunkte des Hydrochlorids, des Platinsalzes und des Jodmethylats) stimmen mit denen des Hexamethylenimins, das von dem einen von uns in Gemeinschaft mit A. Sauerwald dargestellt wurde³, mehr oder weniger überein. Daher war es wahrscheinlich, daß die spätere Annahme Wallachs, wonach Cyclohexylamin gebildet werden soll, nicht zutrifft.

Die hier vorliegende Neuuntersuchung über die Reduktion des Cyclohexanonisoxims bestätigt tatsächlich das Ergebnis der ersten Arbeit Wallachs. Statt Amylalkohol und Natrium, die Wallach zur Reduktion benutzte, verwendeten wir absoluten Äthylalkohol und Natrium, da Äthylalkohol leichter wasserfrei zu erhalten ist und eine Verunreinigung des Reaktionspunktes durch Basen, die im Amylalkohol oft enthalten sind, dadurch ausgeschlossen wird. Wir erhielten das Hexamethylenimin-hydrochlorid, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH} \cdot \text{HCl}$, in einer Ausbeute von zirka 18% der Theorie neben einer schon

¹ Wallach, Liebigs Ann. 324, 292 (1902).

² Wallach, Liebigs Ann. 343, 45 (1905).

³ Müller u. Sauerwald, Monatsh. f. Ch. 48, 727 (1927); Sitz. Ber., Abt. IIb, 136, 727 (1927). Müller, B. 61, 568 (1928).

von Wallach beschriebenen höher siedenden Base, die wir nicht näher untersuchten. Sowohl dieses Hydrochlorid, als auch das daraus dargestellte *p*-Toluolsulfonylderivat, $(\text{CH}_2)_6\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit den aus 1,6-Dibrom-*n*-hexan und *p*-Toluolsulfamid dargestellten Vergleichspräparaten³. Daher ist die Identität des durch Reduktion von Cyclohexanonisoxim erhaltenen Hexamethylenimins unzweifelhaft⁴.

Durch die vorliegende Arbeit ist eine bequeme Darstellungsmethode für das Hexamethylenimin gegeben. Für die siebengliedrige Struktur des Cyclohexanonisoxims, die schon von Wallach sichergestellt wurde⁵, wird hiemit ein weiterer Beweis geliefert.

Die eben mitgeteilten Ergebnisse ermutigen zu Versuchen, auf dem von Wallach vorgezeichneten Wege weitere höhergliedrige Ringhomologe des Piperidins aufzufinden. Insbesondere ist es von Interesse, zu erforschen, ob die von Ruzicka entdeckten, hochgliedrigen, zyklischen Ketone⁶ Oxime liefern, die durch Beckmannsche Umlagerung Ringhomologe des α -Keto-hexamethylenimins ergeben, durch deren Reduktion man vielleicht entsprechende Ringhomologe des Piperidins erhalten könnte. Versuche in dieser Richtung sind im Gange und wir hoffen, in einiger Zeit darüber berichten zu können.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von Paul Bleier⁷).

Eine Lösung von 30 *g* Cyclohexanonisoxim⁸ (vom Schmelzpunkt 69·2° korr.) in 1500 *g* absolutem⁹ Äthylalkohol wird auf 150 *g* Natrium (in möglichst großen Stücken) so schnell fließen gelassen (Tropftrichter), daß der Alkohol in starkes Sieden gerät und aus dem Kühler stets in dünnem Strahl zurückfließt. Man trachtet die Lösung so rasch, als das mit Rücksicht auf den siedenden Alkohol eben möglich ist, in den Rundkolben mit Natrium zu bringen. Nachdem alle Lösung eingeflossen ist, wird der Kolben sogleich in einem auf etwa 120° schon vorgewärmten Ölbad so stark erhitzt, daß die Lösung stets in ebenso lebhaftem Sieden erhalten bleibt, bis alles Natrium sich löst, was nach zirka 1½ Stunden, vom Beginn des Einfließens an gerechnet, der Fall ist. Nach einigem Erkalten werden zirka 230 *cm*³ Wasser hinzugefügt und mit Wasserdampf destilliert,

⁴ Ob bei dieser Reduktion unter den unten angegebenen Bedingungen nebenbei auch eine geringe Menge Cyclohexylamin entsteht oder nicht, bleibt dahingestellt.

⁵ Wallach, Liebigs Ann. 312, 187 (1899); 343, 44 (1905).

⁶ Ruzicka, Helv. chim. acta 9, 249 (1926).

⁷ Einige Vorversuche wurden von Karl Braun ausgeführt.

⁸ Dargestellt nach Wallach, Liebigs Ann. 312, 187, 183 (1899), u. Ruzicka, Helv. chim. acta 4, 477 (1921).

⁹ Es ist wichtig, daß der Alkohol so wasserfrei als möglich zur Anwendung gelangt.

wobei der übergehende Alkohol das Hexamethylenimin mit sich führt. Geht im wesentlichen kein Alkohol mehr über, was man daran erkennt, daß das Destillat langsam in Tropfen abzufließen beginnt, so unterbricht man sofort die Destillation, bzw. wechselt die Vorlage. Das alkoholische Destillat wird mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol aus dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, bis die überschüssige Salzsäure vollständig entfernt ist. Es bleiben zirka 6.7 g (18% der Theorie) eines bräunlichen, kristallinen Rückstandes, der kaum hygroskopisch ist, bei zirka 222° schmilzt und rohes Hexamethylenimin-hydrochlorid vorstellt.

Nach einmaligem Umkristallisieren des letzteren aus einem Gemisch von 5 Vol. Aceton und 1 Vol. Alkohol (auf 1 g Hydrochlorid zirka 40 cm³ dieses Gemisches) unter Zusatz von ein wenig Tierkohle erhält man das Hexamethylenimin-hydrochlorid analysenrein in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 236–237° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit aus 1, 6-Dibrom-*n*-hexan und *p*-Toluolsulfamid dargestelltem Hexamethylenimin-hydrochlorid³ zeigt keine Depression. Dagegen liegt der Schmelzpunkt des Cyclohexylamin-hydrochlorids, C₆H₁₁·NH₂·HCl, nach verschiedenen Angaben der Literatur bei 204–207°.

4.868 mg Substanz gaben 9.526 mg CO₂, 4.287 mg H₂O.

Ber. für C₆H₁₄NCl: C 53.10, H 10.41 %.

Gef.: C 53.37, H 9.85 %.

Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem (umkristallisierten) Hexamethylenimin-hydrochlorid mit *p*-Toluolsulfochlorid und überschüssiger Natronlauge das *N*-*p*-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin dargestellt und durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt. Es schmilzt bei 76.5° (korr.) und zeigt bei der Mischprobe mit einem aus 1, 6-Dibrom-*n*-hexan und *p*-Toluolsulfamid dargestellten Vergleichspräparat von gleichem Schmelzpunkt¹⁰ keine Depression.

N-*p*-Toluolsulfonyl-cyclohexylamin, CH₃·C₆H₄·SO₂·NH·C₆H₁₁, zeigt dagegen den Schmelzpunkt 86°¹¹.

4.395 mg Substanz gaben 9.964 mg CO₂, 2.900 mg H₂O

0.1369 g " " 0.1229 g BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₉O₂NS: C 61.60, H 7.56, S 12.66 %.

Gef.: C 61.83, H 7.38, S 12.33 %.

¹⁰ Müller und Sauerwald, Monatsh. f. Ch. 48, 525 (1927); Sitz. Ber. Abt. IIb, 136, 525 (1927). Daß damals ein etwas zu niedriger Schmelzpunkt (72° korr.) gefunden wurde, schreiben wir dem Umstande zu, daß dem Präparat noch Spuren einer öligen Verunreinigung (offenbar eines Gemenges von höhermolekularen Verbindungen) anhafteten, die durch Umkristallisieren aus Ligroin nicht oder nur sehr schwer entfernt werden können. Denn durch wiederholtes Umkristallisieren des damals dargestellten Präparates konnten wir jetzt nur einen Schmelzpunkt von 72–73° erreichen. Aus den Ligroin-Mutterlaugen dagegen erhielten wir *N*-*p*-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin vom Schmelzp. 76° (korr.).

¹¹ Skita u. Rolfes, B. 53, 1254 (1920).

Vor Ausführung der Reduktion des Cyclohexanonisoxims wurden am Ende des Rückfußkühlers zwei mit verdünnter Salzsäure gefüllte Waschflaschen angeschlossen derart, daß die entweichenden Gase und Dämpfe durch dieselben streichen mußten. Die salzsaure Lösung hinterließ beim Eindampfen auf dem Wasserbad fast keinen Rückstand. Daher muß angenommen werden, daß sich bei der Reduktion mit Äthylalkohol kein Ammoniak entwickelt, im Gegensatz zur Reduktion mit Amylalkohol und Natrium, wobei Wallach ein Freiwerden von Ammoniak feststellte¹².

Setzt man die Wasserdampfdestillation nach Übertreiben des Alkohols weiter fort, wobei eine Base nur langsam übergeht, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert, und dampft das mit Salzsäure angesäuerte Destillat auf dem Wasserbad ein, so erhält man ein sirupöses Hydrochlorid, aus welchem Kalilauge eine in Äther schwer lösliche Base frei macht. Bei der Destillation der letzteren kann eine Fraktion vom Kochpunkt des Hexamethylenimins in nennenswerter Menge nicht erhalten werden. Der Rest siedet bei einer Temperatur über 200°. Daher ist anzunehmen, daß fast die Gesamtmenge des gebildeten Hexamethylenimins bei der Wasserdampfdestillation mit Alkohol übergeht.

¹² Wallach, Liebigs Ann. 343, 45 (1905).