

Notiz über die Reduktion von Oximen mit Lithiumaluminiumhydrid

Von Erik Larsson

In der Literatur ist die Reduktion von Oximen $R \cdot C(R') = NOH^1$ mit Lithiumaluminiumhydrid noch nicht beschrieben worden. Man kann sich denken, dass 1 Mol Oxim und 1 Mol Lithiumaluminiumhydrid in z. B. Ätherlösung eine Lithiumaluminiumverbindung ergibt, die mit Wasser unter Bildung von 1 Mol Amin $R \cdot CH(R') \cdot NH_2$ zersetzt wird. Ich habe einige solche Umsetzungen ausgeführt und dabei die erwarteten primären Amine erhalten. Bei der Reduktion des Acetophenonoxims fand ich aber, dass das als Hauptprodukt entstandene α -Phenäthylamin von N-Äthylanilin verunreinigt war. Die Bildung dieses sekundärenamins kann in der Weise erklärt werden, dass das Acetophenonoxim unter den in dem Reaktionsgemisch vorhandenen Bedingungen zum Teil in das Säureamid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ umgelagert wird, das dann zu N-Äthylanilin reduziert wird.

Ein beliebiger Ketoxim $R \cdot C(R') = NOH$ kann in dieser Weise ausser dem primären Amin $R \cdot CH(R') \cdot NH_2$ noch die sekundären Amine $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R'$ und $R' \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R$ geben. Die konfigurativen Verhältnisse der Oxime können hierbei eine Rolle spielen. Ein Aldoxim $R \cdot CH = NOH$ kann in ähnlicher Weise $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und $R \cdot NH \cdot CH_3$ geben. Die primären und sekundären Amine, die aus einem Oxim entstehen können, sind isomer. Man kann befürchten, dass das als Hauptprodukt gebildete Amin von den isomeren sekundären Aminen verunreinigt werden kann. Es ist daher angemessen, die erhaltenen Produkte auf einen Inhalt an sekundären Aminen zu prüfen.

Ich habe bis jetzt die Oxime des Oenanthaldehyds, Benzaldehyds, Cyclohexanons und Methylbenzylketons mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und in sämtlichen Fällen die entsprechenden primären Amine ohne Einmischung sekundärer Amine erhalten. Acetophenonoxim ergab α -Phenäthylamin, das zu 10—15 % mit N-Äthylanilin verunreinigt war. Um das α -Phenäthylamin rein zu bekommen, wurde das unreine Amin mit 0,5-n Salzsäure versetzt, bis die Lösung gegen Methylrot schwach sauer reagierte. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert, um das N-Äthylanilin zu entfernen. Nach Zusatz von Natronlauge wurde dann reines α -Phenäthylamin mit Äther extrahiert.

Im folgenden werden nur einige Richtlinien für die Darstellung der Amine angegeben. Die Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

15 g (etwa 0,2 Mol + 50 %) Lithiumaluminiumhydrid (etwa 80 %-ig) wurden mit 400 ml abs. Äther ausgerührt, wobei der grösste Teil gelöst wurde. Das heter-

ogene Gemisch wurde unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0,2 Mol Oxim in 100—200 ml abs. Äther versetzt. Nachdem die Oximlösung zugesetzt worden war, wurde das Reaktionsgemisch 3—4 Stunden unter Rühren in gelindem Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde dann gekühlt und mit Wasser und Schwefelsäure versetzt, bis eine saure Lösung mit einer auf derselben schwimmenden Ätherschicht erhalten wurde. Die Ätherschicht wurde abgetrennt und die Wasserlösung einige Male mit Äther extrahiert, um nichtbasische Produkte zu entfernen. Die Wasserlösung wurde dann unter Kühlen mit Natronlauge und Wasser versetzt, so dass eine stark alkalische nur schwach getrübe Lösung entstand, aus der das Amin mit Äther extrahiert wurde. Die Ätherlösung desamins wurde getrocknet, der Äther wurde abdestilliert und das Amin mit einem guten Aufsatz destilliert. Die Ausbeuten an Amin betragen 50—75 %.

Gothenburg, Chalmers technische Hochschule, Institut für organische Chemie, August 1949.

¹ R und R' sind Kohlenwasserstoffreste, substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome.