

HERSTELLUNG VON HEPTAMETHYLENIMIN DURCH KATHODISCHE REDUKTION*

von

I. PORUBSZKY*, L. RÉDEY* und F. NAGY**

* Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität Budapest
** Vereinigte Arznei- und Nahrungsmittelwerke

(Eingegangen am 9. Juni 1970)

Die aus wenigen Gliedern bestehenden Cycloimine, wie Äthylenimin, Pyrrolidin, Piperidin, Hexamethylenimin können — mit Ausnahme von Triäthylenimin — verhältnismäßig einfach synthetisiert werden und sind wegen ihrer praktischen Bedeutung großtechnische Produkte.

Im Gegensatz zu den Cycloiminen mit niedriger Kohlenstoffzahl ist Heptamethylenimin eine schwer synthetisierbare Verbindung. Die in der Literatur beschriebenen Verfahren, in denen 1,7-Diaminoheptan oder Önantolactam als Ausgangsstoff verwendet wird, liefern mit einer Ausnahme niedrige Ausbeute. Die wichtigsten dieser Verfahren sind die folgenden:

Reduktion des Önantolactams im Amylalkohol mit Natrium-Metall mit einer Ausbeute unter 1% [1].

Reduktion des Önantolactams mit naszierendem Wasserstoff, wobei 1% Cycloimin entsteht [2].

Auch KINDLER [3] erreichte aus Önantolactam höchstens 1% Ausbeute nach anderen Reduktionsverfahren.

Wie bekannt, kann das 1,6-Diaminohexan auf Aluminiumoxid-Katalysator mit guter Ausbeute zu Hexamethylenimin cyclisiert werden. In einem analogen Verfahren konnte jedoch aus 1,7-Diaminoheptan nur eine niedrige Ausbeute von einigen Prozent an Heptamethylenimin erreicht werden.

Eine befriedigende Cycloimin-Synthese wurde 1949 von RUZICKA u. Mitarb. ausgearbeitet [4]. Nach der von den obigen Autoren beschriebenen Methode wird ein Lactam von gleicher Gliederzahl wie das zu erhaltende Imin in absolutem Tetrahydrofuran oder Diäthyläther mit LiAlH_4 reduziert. Nach diesem Verfahren kann eine 70–80%ige Ausbeute erreicht werden. Die Methode ist wegen der Anwendung von LiAlH_4 und den Lösungsmitteln sowie wegen den während der Reaktion entstandenen pyrophoren Intermediären sehr feuergefährlich.

Nach dem Patent von RÁKÓCZI und Mitarbeitern [5] kann Heptamethylenimin durch die Reduktion von Önantolactam-o-methyläther mit Natrium-

* Prof. Z. Csűrös zum 70. Geburtstag gewidmet.

oder Kaliumborhydrid, in Diäthylglykol-monomethyläther-Medium, in Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt werden.

Da die Reduktion der Lactimäther sehr umständlich ist, lag der Gedanke nahe, sie auf elektrolytischem Wege durchzuführen. In der Literatur konnten wir über ein solches Verfahren keine Hinweise finden.

Experimenteller Teil

Es wurden Versuche zur kathodischen Reduktion des Önantolactam-o-methyläthers durchgeführt. Die Struktur der Verbindung und ihre Neigung zur Salzbildung macht die elektrolytische Reduktion möglich. Der Önantolactam-o-methyläther bildet mit Mineralsäuren und auch mit schwachen organischen Säuren gut wasserlösliche Salze.

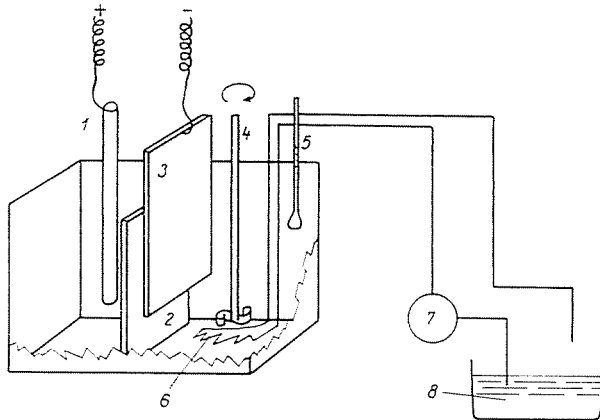


Abb. 1. Schema der zur kathodischen Reduktion verwendeten Einrichtung. 1. Graphitanode; 2. Cellophanmembran; 3. Bleikathode; 4. Rührer; 5. Thermometer; 6. Kühlspirale; 7. Pumpe; 8. Kühlflüssigkeit

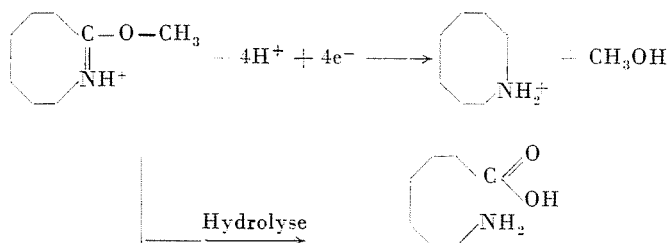
Für die Reduktionsversuche wurde ein Kunststoffgefäß von 2 l Inhalt verwendet, das mit einer Cellophanmembran zwischen Gummidichtungen in Anoden- und Kathodenräume geteilt war. In beide Zellen wurde je eine Kühlspirale eingebaut. Abb. 1 zeigt die Einrichtung schematisch. Der Katholyt enthält das mit Citronensäure oder Weinsäure gebildete Salz des Önantolactam-o-methyläthers in der Konzentration von 0,5—1 Mol/Lit., und auch Natriumcitrat oder Weinsäure wurden im Katholyt gelöst, um einerseits eine Pufferwirkung und andererseits eine bessere elektrische Leitfähigkeit zu erzielen. Als Kathode wurde Eisen, Blei bzw. über eine Eisenplatte fließendes Quecksilber verwendet.

Als Anolyt diente die wäßrige Lösung von Natriumcitrat, Natriumcarbonat oder Magnesiumsulfat. Die Anode war in jedem Fall eine Graphitplatte.

Das Salz von Önantolactam-o-methyläther ist eine in wäßrigen Medien leicht zersetzliche Verbindung; in saurem Medium wandelt es sich in ω -Aminoönantosäure um. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist vom pH und von der Temperatur der Lösung in hohem Maße abhängig. Die Zersetzung der Verbindung spielt sich umso schneller ab, je niedriger der pH in der Lösung ist. Die Anwendung eines möglichst wenig sauren Mediums erwies sich daher als zweckmäßig. Da sich das Amin aus alkalischen Lösungen in Form einer öligen Schicht abtrennt, kam nur der pH-Bereich zwischen 5 und 8 für eine vollkommene Ausführung der Reduktion in Frage.

Auch der Temperaturanstieg führt zur schnelleren Zersetzung des Salzes, daher versuchten wir die Temperatur des Elektrolyts immer unter 25 °C zu halten. Dies konnte nur mit starker Kühlung erreicht werden, da die Bildung der Jouleschen Wärme wegen der relativ niedrigen spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyts bedeutend war. Zur Kühlung wurde während der Elektrolyse eine Kühlflüssigkeit durch die in den Anoden- bzw. Kathodenraum eingebauten Kühlschlangen geleitet. Die Temperatur wurde auf diese Weise bei 20 °C bzw. in einigen Versuchen bei 5 °C gehalten. Auch wurde der Elektrolyt während des Versuches stark gerührt.

Die kathodische Reduktion des Önantolactam-o-methyläthers spielt sich nach der folgenden Brutto-Gleichung ab:



Auch das Endprodukt der sich in saurem Medium abspielenden Hydrolyse ist in der Gleichung dargestellt.

In jedem Versuch wurde die gleiche Ladungsmenge, und zwar das Anderthalbfache der theoretisch berechneten Menge durch die Zelle geleitet, bei einer Stromdichte von 40 bzw. 80 mA/cm² (auf die Kathodenfläche bezogen). Die Kathodenfläche war in jedem Fall 240 cm².

Nach Beendigung der Reduktion wurde das Produkt aus dem Katholyten auf die folgende Weise isoliert:

Der Katholyt wurde 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Dies war zur Hydrolyse der eventuell noch vorhandenen nicht reduzierten Önantolactam-o-methyläthers erforderlich, da dieser vom Endprodukt durch einfache

Destillation nicht getrennt werden kann. Nach dem Kochen wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und mit Diäthyläther extrahiert. Nach Trocknen und Filtrieren des Extraktes und Abdampfen des Äthers konnte das Heptamethylenimin schon nach einmaliger Destillation erhalten werden.

Die charakteristischen Daten des durch elektrolytische Reduktion erhaltenen Heptamethylenimins sind die folgenden:

Siedepunkt: 56–59 °C/20 Torr

Brechungszahl: $n_D^{20} = 1,4732$

Schmelzpunkt des Pikrats: 147–148 °C

Schmelzpunkt des Hydrochlorids: 178–179 °C.

Die obigen Daten stimmen mit den Literaturangaben gut überein.

Der durch Titration mit Perchlorsäure bestimmte Amingehalt des Produkts war 98,5%.

In Tabelle I sind die Daten der Elementaranalyse angeführt:

Tabelle I

Ergebnisse der Elementaranalyse des durch kathodische Reduktion hergestellten Heptamethylenimins

	Gefunden	Theoretisch
C %	74,40	74,33
H %	13,52	13,27
N %	12,22	12,40
Ingesamt	100,14	100,00

Abbildung 2 zeigt das IR-Spektrum des Produktes.

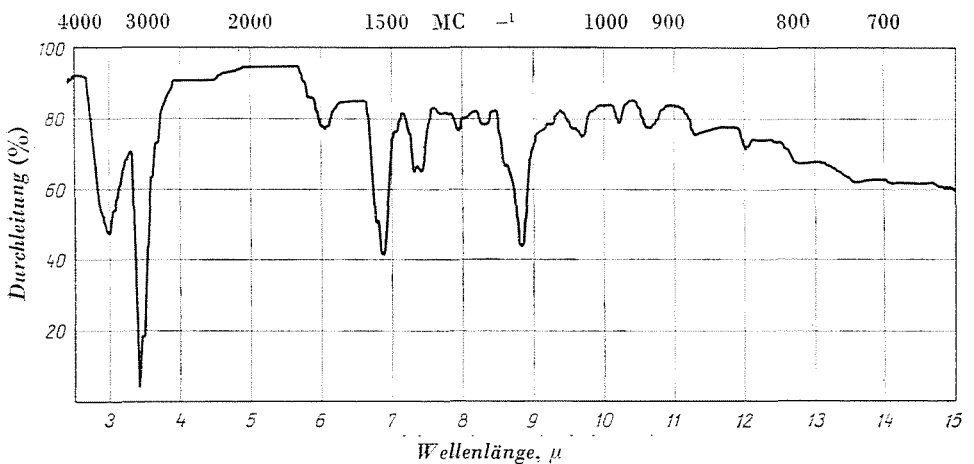


Abb. 2. IR-Spektrum des durch kathodische Reduktion erhaltenen Heptamethylenimins

Wie aus dem Spektrum hervorgeht, erscheint bei 3300 cm^{-1} die Valenzschwingung der NH-Gruppe der freien Base (νNH), die von der Scherenschwingung der NH_2^+ -Gruppe des Salzes ($\beta_s\text{NH}_2^+$) bei 1650 cm^{-1} begleitet wird. Die C—N Valenzschwingungen sind bei 1360 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} zu finden. Die erstere entspricht der $\nu\text{C—N(H)}$ des Salzes, die letztere der der Base. Die bei 2900 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} erscheinenden Absorptionsbanden werden durch die Methylengruppen verursacht (νCH_2 und $\beta_s\text{CH}_2$).

Wertung der Versuchsergebnisse

Wie zu erwarten war, beeinflußt das Material der Kathode die Stromausnützung in bedeutendem Maße. Diese Wirkung des Kathodenmaterials hängt wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Abscheidungs-Überspannung des Wasserstoffes zusammen. Im Falle einer größeren Abscheidungs-Überspannung ist eine stärkere Reduktion zu erwarten, was jedoch oft unerwünschte Nebenreaktionen verursachen kann.

Wir haben solche Metalle als Kathode verwendet, die nicht sehr teuer sind und daher auch in der Industrie eingesetzt werden können.

Diese Metalle können in Abhängigkeit von der auf die gleiche Stromdichte bezogenen Abscheidungs-Überspannung des Wasserstoffes wie folgt eingereiht werden:



Bei Anwendung einer Eisenkathode konnte Heptamethylenimin selbst in Spuren nicht nachgewiesen werden.

Die höchste Ausbeute wurde unter Anwendung einer Bleikathode erzielt, wo 36% Heptamethylenimin bei einer Stromdichte von 80 mA/cm^2 , bei 20°C erhalten wurden. Bei der Stromdichte von 40 mA/cm^2 betrug die Ausbeute bei 20°C 21%, bei 5°C 28%.

Im Falle einer Quecksilberkathode konnte bei 5°C und 40 mA/cm^2 eine 8prozentige Ausbeute erhalten werden.

Wie aus dem Gesagten folgt, hängt die Ausbeute der kathodischen Reduktion von der angewendeten Stromdichte ab. Dies kann dadurch erklärt werden, daß bei einer größeren Stromdichte zur Durchleitung der entsprechenden Strommenge durch die Zelle weniger Zeit erforderlich ist und so für die sich mit der Reduktion parallel abspielende unerwünschte Zersetzung kürzere Zeit zur Verfügung steht. Einer größeren Stromdichte entspricht eine höhere Abscheidungs-Überspannung des Wasserstoffes, die Bedingungen der Reduktion sind daher günstiger. Bei der Stromdichte von 80 mA/cm^2 ist schon eine sehr starke Kühlung erforderlich, wenn man die Temperatur des Elektrolyten ständig bei 20°C halten will. Die Anwendung einer viel größeren

Stromdichte war wegen der Erwärmung nicht möglich. Auf Grund dieser Tatsache kann also festgestellt werden, daß die Stromausnutzung der Reduktion bei niedrigeren Temperaturen besser ist.

Zusammenfassung

Es wurden Versuche zur Herstellung von Heptamethylenimin durch kathodische Reduktion durchgeführt. Es wurde festgestellt daß das mit Weinsäure oder Citronensäure gebildete Salz von Önantolactam-o-methyläther in wäßrigen Medien durch kathodische Reduktion in Heptamethylenimin überführt werden kann. Von den untersuchten Metallen (Blei, Eisen und Quecksilber) erwies sich als Kathodenmaterial das Blei als am besten geeignet. Mit diesem wurde 36% Heptamethylenimin bei 20 °C, bei einer Stromdichte von 80 mA/cm² erhalten. Die Stromausnutzung ist wegen der unerwünschten Zersetzung des im Katholyten gelösten Önantolactam-o-methyläther-Salzes von der Temperatur des Elektrolyten und der Stromdichte abhängig.

Literatur

1. WALLACH, O.: Ann. **324**, 308 (1902).
2. MÜLLER, A., BLEIER, P.: Monats. **56**, 391 (1930).
3. KINDLER, K.: Ann. **431**, 215 (1923); D. B. P. 360.456.
4. RUZICKA, L., KOBELT, M., HÄFLINGER, O., PRELOG, V.: Helv. Chim. Acta **32**, 544 (1949).
5. RÁKÓCZI, J., BECK, I., MIKIT, GY.: Hung. Patent 153.819.

Dr. Iván PORUBSZKY }
Dr. László RÉDEY } Budapest XI. Egry J. u. 20. Ungarn
Ferenc NAGY }