

KATALYTISCHE UEBERTRAGUNG VON WASSERSTOFF ZWISCHEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN. I.

Von Shiro AKABORI und Tazo SUZUKI.

Eingegangen am 9. August 1929. Ausgegeben am 28. September 1929.

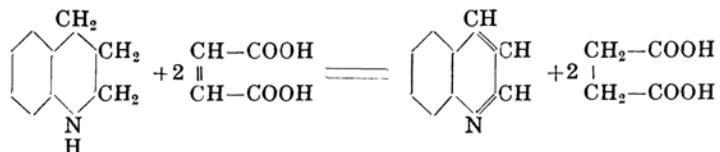
In seinen Untersuchungen über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge kam H. Wieland⁽¹⁾ auf den Gedanken, dass bei der biologischen Oxydation der organischen Substanzen nicht der Sauerstoff, sondern der Wasserstoff aktiviert wird. Der Sauerstoff würde dann nur als Akzeptor für den Wasserstoff fungieren. Dieser Gedanke erwies sich als überraschend fruchtbar und führte Wieland zu seiner Theorie der Wasserstoffaktivierung. Er liess Palladiumschwarz unter Ausschluss von Sauerstoff auf mehrere organische Substanzen einwirken und erhielt die entsprechenden dehydrierten Produkte. Leicht reduzierbare Substanzen wie Chinon, können dabei, an Stelle des Sauerstoffs, die Rolle des Wasserstoffakzeptors spielen.

Wir möchten diese Theorie der Wasserstoffaktivierung anwenden, um eine einfache katalytische Reduktions- und Dehydrierungsmethode zu erhalten. Wenn man auf ein Gemisch aus zwei Bestandteilen, von denen der eine durch Abspalten von Wasserstoff und der andere durch Anlagern von Wasserstoff in die stabilere Form übergeht, eine den Wasserstoff aktivierende Substanz wie Palladiumschwarz einwirken lässt, so muss der Wasserstoff vermutlich aus dem ersten in den letzten sich umwandeln. Gäbe es irgendeine billige und den Wasserstoff leicht spaltende Substanz, so würde man auf die eben besprochene Weise eine einfache katalytische Reduktionsmethode gewinnen. Falls die Dehydrierung hydrozyklischer Verbindungen, die man mehrfach bei den Natursubstanzen trifft, erzielt ist, würde diese Methode wieder bequem anwendbar sein. Für den ersten Zweck wandten wir als Wasserstoffdonator Tetralin (Tetrahydronaphtalin) an, das neuerdings als Lösungsmittel technisch dargestellt wird. Zimtsäure, Oelsäure, Eugenol und Cumarin wurden durch Behandlung mit Tetralin und Palladiumschwarz zu Hydrozimtsäure, Stearinsäure, Hydroeugenol und Melilotsäure mit befriedigender Ausbeute reduziert. Die Reaktion mit den drei erstgenannten geschah, mit grossem Überschuss an Tetralin, durch Kochen oder durch Schütteln bei 115–120° und die mit Cumarin durch Kochen in Toluol-Lösung. Benzoylchlorid wurde jedoch mit

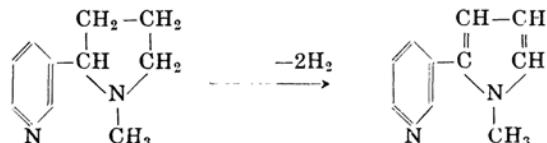
(1) *Ber.*, **45** (1912), 484, 679, 2606; **46** (1913), 3327; **47** (1914), 2085; *Ann.*, **432** (1923), 301; **439** (1924), 196; *Ber.*, **59** (1926), 1180; Zusammenfassung *Ber.*, **55** (1922), 3639; *Ergeb. d. Physiol.*, **20** (1922), 477.

Schwierigkeit enthalogeniert und gab nur eine geringe Menge von Benzaldehyd.

Die experimente betreffend der Dehydrierung hydrozyklischer Verbindungen geben folgende Resultaten. 1 Mol Tetrahydrochinolin und 2 Mol Maleinsäure wurden in Wasser gelöst und mit Palladiumschwarz 4 Stunden lang gekocht. Die Wasserstoffübertragung war dabei fast quantitative, wie es die nachfolgende Gleichung fordert.



Ersetzt man Maleinsäure durch Bernsteinsäure, so findet die Wasserstoffabspaltung des Tetrahydrochinolins gar nicht statt, selbst nicht bei Anwesenheit von Palladiumschwarz. Aus dieser Tatsache ist ersichtlich dass für die Dehydrierung des Tetrahydrochinolins bei 100° nicht nur der Wasserstoffaktivator, sondern auch der Wasserstoffakzeptor nötig ist. Piperidin wird in wässriger Lösung durch Maleinsäure und Palladium bei Siedehitze nicht dehydriert, durch Safrol und Palladium bei 175° jedoch fast vollkommen. Die Ausbeute war dabei 88% der Theorie. Tetrahydroisochinolin wurde durch Anethol und Palladium in Xylol-Lösung bei 145° zu Isochinolin dehydriert. Tetrahydropapaverin dagegen wurde unter denselben Bedingungen nicht dehydriert. Kocht man Nikotin (1 Mol) und Anethol (2 Mol) in Xylol-Lösung mit Palladiumschwarz (Temperatur der Reaktionsflüssigkeit 150–152°, Kochdauer 2 Stunden), so erhält man Nikotyrin mit geringerer Ausbeute (0.4 gr. aus 4.9 gr. Nikotin). Das Nikotyrin wurde durch Umwandlung in Pikrat (Schmp. 164–165°) sowie Jodmethylat (Schmp. 211–212°) identifiziert.



Beschreibung der Versuche.

Reduktion der Zimtsäure. 1.0 gr. Zimtsäure, in 15 c.c. Tetralin gelöst, wurde mit 0.5 gr. Palladiumschwarz 5 Stunden lang gekocht. Die Ausbeute an Hydrozimtsäure betrug 0.8 gr. Schmp. 45–47°.

Reduktion der Oelsäure. 5 gr. Oelsäure, in 13.5 gr. Tetralin gelöst, wurden mit 0.9 gr. Palladiumschwarz $5\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht. Nach Abdestillation von Naphtalin und Tetralin mit Wasserdampf blieb Stearinsäure zurück, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Ausbeute an gereinigter Stearinsäure betrug 3.65 gr. Schmp. 69–70°.

Gef.: C=76.13; H=12.80%. Ber. für $C_{18}H_{36}O_2$: C=75.98; H=12.77%.

Reduktion des Eugenols. 16.4 gr. Eugenol (1 Mol) und 26.4 gr. Tetralin (2 Mol) wurden mit 0.9 gr. Palladiumschwarz $6\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht. Temperatur der Reaktionsflüssigkeit 213–214°. Während der ersten 4 Stunden entwickelte sich kein Wasserstoff, danach erst wurde anfangs langsame, allmählich zunehmende Entwicklung des Gases beobachtet. Nach 5-stündigem Erhitzen entwickelte sich mit konstanter Geschwindigkeit Wasserstoff (75 c.c. in einer Viertelstunde). Die aus dem Reaktionsgemisch isolierte phenolische Substanz wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 126–129.6°/16 mm. Ausbeute 13.4 gr. $d_4^{25}=1.0381$, $n_C^{25}=1.51714$.

Gef.: C=72.38; H=8.79%. Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$: C=72.24; H=8.49%.

Das benzoyldeivate schmilzt bei 73.5–74.5°. Nach M. H. Fournier⁽¹⁾ bei 73°.

Gef.: C=75.63; H=7.31%. Ber. für $C_{17}H_{18}O_3$: C=75.52; H=6.72%.

Reduktion der Zimtsäure bei niedriger Temperatur. 3.0 gr. Zimtsäure (1 Mol) und 26.0 gr. Tetralin (10 Mol) wurden mit 0.5 gr. Palladiumschwarz ca. 15 Stunden lang geschüttelt. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit wurde dabei konstant auf 115–120° gehalten. Bei dieser Temperatur entwickelt Tetralin keinen Wasserstoff, selbst nicht bei Anwesenheit von Palladiumschwarz. Die isolierte Hydrozimtsäure betrug 2.7 gr. Schmp. 47°.

Reduktion des Cumarsins. 2.0 gr. Cumarin (1 Mol) und 4.5 gr. Tetralin (2.6 Mol) wurden in 12 c.c. Toluol gelöst und 4 Stunden lang mit 0.5 gr. Palladiumschwarz gekocht. Hydrocumarin wurde als Melilotsäure isoliert und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 85–86° Ausbeute 2.2 gr., 97% der Theorie.

Gef.: C=65.30; H=5.94%. Ber. für $C_9H_{10}O_3$: C=65.03; H=6.07%.

Reduction von Benzoylchlorid zu Benzaldehyd. 2.8 gr. Benzoylchlorid (1 Mol) und 26.4 gr. Tetralin (10 Mol) wurden mit 0.9 gr. Palladiumschwarz bis zum Sieden erhitzt und die Reaktionsflüssigkeit langsam destilliert (Destillationsdauer 2 Stunden). Das Destillat wurde mit einer Essigsäure-

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, [4] 7 (1910), 27.

Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin geschüttelt und 0.34 gr. zitronengelbe Kry-stalle gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkhol bei 189–190° schmolzen und sich als *p*-Nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds erwiesen.

Gef.: N=17.21%. Ber. für C₁₃H₁₁O₂N₃: N=17.43%.

Dehydrieren des Tetrahydrochinolins durch Maleinsäure. 2.2 gr. Tetrahydrochinolin (1 Mol) und 3.9 gr. Maleinsäure (2 Mol) wurden in 25 c.c. Wasser gelöst und 4 Stunden lang mit 0.5 gr. Palladiumschwarz gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt wurden 2.2 gr. Rohchinolin und 3.7 gr. bei 184–185° schmelzende Bernsteinsäure isoliert. Die Ausbeute an Chinolin, die aus dem gereinigten Pikrat vom Schmp. 201° berechnet wurde, betrug 77% der Theorie. Ein Parallelversuch mit Bernsteinsäure anstatt der Maleinsäure wurde unter ganz gleichen Bedingungen wie oben ausgeführt, wobei sich wieder unverändertes Tetrahydrochinolin ergab.

Dehydrieren des Piperidins zu Pyridin. 3 gr. Pyridin (1 Mol) und 18 gr. Safrol (3 Mol) wurden mit 0.5 gr. Palladiumschwarz 4 Stunden lang gekocht. Temperatur der Reaktionsflüssigkeit 175°. Das isolierte Pyridin wurde in Form des Pikrats gereinigt und identifiziert. Die Ausbeute an Pikrat (Schmp. 164–165°) betrug 9.54 gr., 88% der Theorie.

Dehydrieren des Tetrahydroisochinolins. Tetrahydroisochinolin wurde durch Reduktion des Isochinolins mit Natrium und absolutem Alkohol dargestellt. 2 gr. Tetrahydroisochinolin (1 Mol) und 4.45 gr. Anethol (2 Mol) wurden in 15 c.c. Xylol gelöst und mit 0.5 gr. Palladiumschwarz 5 Stunden lang gekocht. Temperatur der Reaktionsflüssigkeit 149°. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das gebildete Isochinolin in gewöhnlicher Weise isoliert. Ausbeute 1.8 gr. 93% der Theorie. Schmp. 25–26.5°. Goldchloriddoppel-salz Schmilzt bei 236–239°.

Gef.: Au=45.94%. Ber. für C₉H₇N.AuCl₃: Au=45.58%.

Dehydrieren des Nikotins. 4.9 gr. Nikotin (1 Mol) (Sdp. 240.2–241.5°) und 8.9 gr. Anethol (2 Mol) wurden in 20 gr. Xylol gelöst und mit 1.0 gr. Palladiumschwarz bis zum Sieden erhitzt. Temperatur der Reaktionsflüssigkeit 151–152°. Nach 2-Stündigem Erhitzen wurde der Basische Teil herausgenommen und in Vakuum destilliert. Unter verminderter Druck von 16 mm. ging 1.1 gr. der Base zwischen 136–152° über. Nach F. Blau⁽¹⁾ ist der Sdp. des Nikotins 123°/15 mm. und der des Nikotyrins 150°/17 mm. Das Destillat wurde in 25 c.c. 10-prozentiger Essigsäure gelöst und mit der wässerigen Lösung von 4.0 gr. Pikrinsäure umgesetzt. Das gebildete Pikratgemisch wurde mit 150 c.c. heissem Benzol behandelt; die darin

(1) Ber., 27 (1894), 2537.

ungelösten Krystalle wurden abfiltriert und erwiesen sich als Nikotindipikrat. Nach dem Erkalten der Benzol-Lösung krystallisierte das Nikotyryinpikrat in gelben Nadeln aus (1.2 gr.). Diese wurden aus heissem Wasser und dann nochmals aus heissem Benzol umkrystallisiert. Schmp. 164–165°. Nach F. Blau⁽¹⁾ ist der Schmp. des Nikotyryinpikrats 163–164° und nach J. P. Wibaut und J. Overhoff⁽²⁾ 168–169°.

Gef.: C=49.78; H=2.92%. Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$: C=49.59; H=3.39%.

Das von dem gereinigten Pikrat befreite Nikotyrin (0.4 gr.) wurde mit 0.5 gr. Methyljodid in Benzol gelöst und übernacht stehen gelassen. Das anfangs harzig ausgeschiedene Jodmethylat veränderte sich allmählich in eine krystallinische Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schöne, glänzende, bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 211–212° bildete.

Gef.: C=43.96; H=4.04; N=9.24%. Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 \cdot CH_3J$: C=43.99; H=4.37; N=9.34%.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. Riko Majima für seine überaus freundliche Leitung bei unseren Versuchen bestens danken.

Chemisches Institut, Tohoku Kaiserliche Universität, Sendai.

(1) Loc. cit.

(2) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **47** (1928), 935.