

16. Ernst Thielepape:
Erweiterung und Ausbau der Kishner-Wolffschen
Reduktionsmethode. (I. [vorläufige] Mitteilung.)

(Eingegangen am 27. Oktober 1921.)

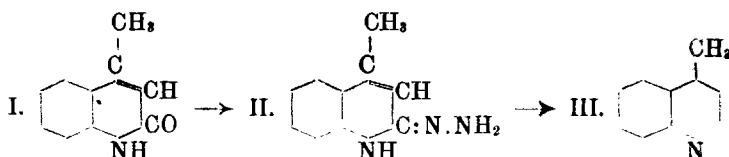
L. Wolffs \rightarrow Methode zum Ersatze des Sauerstoffs der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff¹⁾ benutzt als Zwischenstufe die Hydrazone, aus welchen der Stickstoff katalytisch mittels Natriumäthylats im Rohr herausgespalten wird:



Kishner²⁾ erreicht diese Zersetzung der Hydrazone bereits unter gewöhnlichem Druck glatt mittels wenig festen Kalis, während Staudinger³⁾ Ketone und Aldehyde durch Erhitzen mit Hydrazin auf höhere Temperatur in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe überführt.

In allen Fällen werden nur Ketone und Aldehyde oder deren Reaktionsprodukte mit Hydrazin reduziert. Demgegenüber bin ich damit beschäftigt, beliebige CO-Gruppierungen aller Körperklassen mittels Hydrazins zu reduzieren⁴⁾. Überdies soll generell versucht werden, die einfache oder substituierte Hydrazin- oder Hydrazongruppe, wofern sie sich nicht von echten Ketonen oder Aldehyden ableitet, durch geeignete z. T. aus dem Versuchsteil ersichtliche Mittel (Alkali, Metallsalze, thermisch u. a.) unter Stickstoff-Entwicklung zu zerlegen.

Die gekennzeichneten neuen Reduktionsversuche haben zunächst auf dem Chinolin-Gebiete meine Erwartungen bestätigt. Ich konnte das 2-Lepidon (2-Oxy-lepidin) (I.) über das bekannte 2-Lepidonhydrazon (2-Hydrazino-lepidin) (II.)⁵⁾ hinweg in Lepidin (III.) überführen. Der in den Formelbildern gewählten Lactamform soll indes kein Vorzug vor der tautomeren Lactimform eingeräumt werden.



Das Hydrazon (II.) liefert bei mehrtägiger Einwirkung von etwas gepulvertem Kali offenbar unter gleichzeitiger Oxydation an der Luft

¹⁾ A. 394, 86 [1912]; vergl. ferner Wolff und Thielepape, A. 420, 275 [1920].

²⁾ C. 1912, I 1622, 1713, 2025; II 1925. ³⁾ B. 44, 2197 [1911].

⁴⁾ Gemeinsam mit Hrn. Spreckelsen habe ich z. B. solche Versuche in der Pyrazol- und in der Pyridin-Reihe angestellt.

⁵⁾ Marckwald und Chain, B. 33, 1895 [1900].

Lepidin. Ein Versuch zur alkalischen Zersetzung unter Luftabschluß steht noch aus.

Sehr glatt läßt sich die Stickstoff-Abspaltung bei gleichzeitiger Oxydation zu Lepidin mittels Kupfersulfat- oder Eisenchlorid-Lösung bewirken, mit welchen Lösungen früher Haller¹⁾ und Zincke²⁾ echte Hydrazine, d. h. solche, für die eine tautomere Hydrazon-Form ausgeschlossen ist, wie z. B. Phenyl-hydrazin, zerlegt haben.

Auch beim Erhitzen des 2-Lepidon-hydrazons vom Schmp. 148° für sich wird Stickstoff-Entwicklung und gleichzeitiger Geruch nach Lepidin und Ammoniak wahrgenommen.

Präparativ sei bemerkt, daß das Lepidon-hydrazon (II.) schon durch direktes Erhitzen des Lepidons (I.) mit Hydrazin im Rohr entsteht. Der Weg über das 2-Chlor-lepidin³⁾ kann also gespart werden.

Versuche.

2-Lepidon-hydrazon (II.) aus 2-Chlor-lepidin sowie seine unmittelbare Bereitung aus 2-Lepidon (I.).

32 g 2-Chlor-lepidin⁴⁾ und 146 g Hydrazin-hydrat wurden im Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr 3 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte in Anlehnung an frühere Vorschriften in der Literatur⁵⁾. Ausbeute 20 g Lepidon-hydrazon.

20 g Lepidon und 90 g Hydrazin-hydrat wurden 10 Stdn. auf 200° (13 Atm.) erhitzt, nach dem Erkalten der bleibende Druck von 4 Atmosphären abgelassen und weitere 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Ausbeute 8.4 g Lepidon-hydrazon und 9.0 g Hydrazo-lepidin.

Der gleiche Versuch im Bombenrohr gab eine größere Ausbeute an Lepidon-hydrazon, vermutlich weil hier das Lepidon in eine innigere Berührung mit dem Hydrazin kam.

Wiederholt aus Wasser umkristallisiert, schmolz das anfangs rein weiße Lepidon-hydrazon bei 148°, bräunte sich dann und gab ab 220° eine schwache Gasentwicklung. Etwas Substanz, im Glühröhrchen erhitzt, entwickelte Gas, roch nach Ammoniak und später nach Lepidin. Die Schmelze blieb nach dem Erkalten flüssig. Auch nach längerem Stehen an der Luft roch ursprünglich reines Lepidon-hydrazon nach Lepidin, schmolz wesentlich tiefer und zeigte einen Mindergehalt von etwa 1% Stickstoff.

¹⁾ B. 18, 90 [1885]. ²⁾ B. 18, 786 [1885].

³⁾ Knorr, A. 236, 77 [1886]. ⁴⁾ Knorr, A. 236, 97 [1886].

⁵⁾ Marckwald und Meyer, B. 33, 1885 [1900]. — Marckwald und Chain, B. 33, 1895 [1900]. — Perkin und Robinson, Soc. 103, 1885 [1913].

Lepidin (III.) aus 2-Lepidon-hydrazon (II.).

Versuch 1: 10 g Hydrazon wurden mit 0.5 g Ätzkali 72 Stdn. auf 150—180° erhitzt. Mit der Zugabe des Kalis trat eine dauernde Gasentwicklung ein. Das Steigrohr benetzte sich stark mit Wasser. Infolge von Verlusten bei der Aufarbeitung wurden nur 2.5 g Lepidin isoliert, die unter 12.5 mm größtenteils von 132—134° übergingen.

0.1589 g Sbst.: 18.3 ccm N (16.5°, 757 mm).

$C_{10}H_9N$ (143.1). Ber. N 9.78. Gef. N 9.87.

Versuch 2: 4.3 g Hydrazon wurden in 50 ccm Wasser siedend gelöst. Hierzu tropften im Laufe einer Stunde 125 ccm 10-proz. Kupfersulfatlösung¹⁾, die bei lebhafter Stickstoff-Entwicklung anfänglich eine Ausscheidung von der Konsistenz und der Farbe gerinnenden Blutes gaben. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung, die eine rote und eine braune Bodenschicht gebildet hatte, mit Natronlauge alkalisch gemacht und noch 1 Stde. gekocht.

Durch Ausäthern wurden 3.7 g Lepidin gewonnen, das über BaO unter einem Druck von 13 mm farblos und völlig einheitlich bei 131° (korrig.) überging²⁾.

0.1876 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{10}H_9N$ (143.1). Ber. N 9.78. Gef. N 9.54.

Noch lebhafter als durch Kupfersulfat wurde das Lepidon-hydrazon durch Eisenchlorid³⁾ zersetzt, mit dessen Lösung es bereits in der Kälte sofortige Gasentwicklung zeigte.

Bei einem Teil der Versuche hat mich Hr. cand. chem. Klaus Appuhn in dankenswerter Weise unterstützt.

Hamburg, den 22. Oktober 1921.

¹⁾ vergl. B. 18, 90 [1885].

²⁾ Das Verfahren ist zur Darstellung völlig reinen Lepidins geeignet.

³⁾ vergl. B. 18, 786 [1885].