

378. Ernst Späth und Friedrich Galinovsky: Über die Dehydrierung von hydrierten α -Pyridon-Abkömmlingen (IX. Mitteil. über katalytische Dehydrierungsvorgänge).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 30. Juli 1936.)

In den letzten Jahren haben wir eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, welche die Dehydrierung von hydrierten cyclischen Stoffen mit Palladium (oder Pd-Asbest) zum Gegenstand hatten. Im Zuge dieser Untersuchungen haben wir¹⁾ das synthetisch leicht zugängliche Dihydro-papaverin in Papaverin übergeführt, eine Reaktion, die bekanntlich Pictet nicht gelungen war und welche die technische Synthese von Papaverin und ähnlichen Verbindungen erlaubt. Die künstliche Darstellung der nicht hydrierten Isochinoline, die sonst nicht leicht zugänglich sind, wurde²⁾ durch Dehydrierung der zunächst erhältlichen Dihydro-isochinoline mit Pd-Mohr in Ausbeuten bis zu mehr als 90% erreicht. Ferner konnten wir³⁾ die Überführung von Harmalin in Harmin mit Pd-Mohr in guter Ausbeute bewerkstelligen und in analoger Weise⁴⁾ 4-Carboline darstellen. Schließlich waren wir bei der Synthese des Xanthotoxins⁵⁾ und des Psoralens⁶⁾ imstande, einen partiell hydrierten Furanring durch Palladium in einen echten Furanring umzuwandeln.

Letzthin konnten wir⁷⁾ zeigen, daß einige Abbauprodukte des Cytisins und das α -Norlupinon, also Stoffe, die einen hydrierten α -Pyridon-Ring mit ringtertiärem Stickstoff besitzen, sich durch Dehydrierung mit Pd-Mohr in die entsprechenden 8-Oxo-*ps*-chinolizine-(8), die den nichthydrierten α -Pyridon-Ring enthalten, überführen lassen. Wir vermuteten nun, daß diese Umwandlung des hydrierten α -Pyridon-Ringes in den nichthydrierten eine allgemeine Reaktion dieses Ringsystems vorstellt und daß daher hydrierte α -Pyridone selbst, ferner ihre Chinolin- und Isochinolin-Abkömmlinge der gleichen Umwandlung zugänglich sind. Tatsächlich zeigten unsere Versuche, daß diese Dehydrierungsreaktion in allen geprüften Fällen eintrat.

Das α -Piperidon (2-Oxo-piperidin) liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Pd-Mohr auf 260—270° in 50—60-proz. Ausbeute das α -Pyridon. Ebenso lassen sich *N*-Methyl- α -piperidon und α -Methyl- α -piperidon dehydrieren. Mit noch besserer, bis zu 90-proz. Ausbeute verläuft die Dehydrierung des Hydro-carbostyrils, des Hydro-isocarbostyrils und ihrer *N*-Methyl-Derivate. Die Dehydroprodukte entstehen hierbei rein und ohne irgendwelche bedeutende Nebenreaktionen.

Die Dehydrierung mit Pd-Mohr bei mäßigen Temperaturen (200—270°) führt in der Regel, wenn Reaktion eintritt, zu Verbindungen rein aromatischer Natur. Im vorliegenden Falle, z. B. des *N*-Methyl- α -piperidons, wird aber gezeigt, daß auch Dehydrierungen erfolgen können, wenn die Möglichkeit zur Bildung eines aromatischen Systems nicht gegeben ist. Die Hydrierung

¹⁾ E. Späth u. A. Burger, B. **60**, 704 [1927].

²⁾ E. Späth u. N. Polgar, Monatsh. Chem. **51**, 190 [1929]; E. Späth, F. Berger u. W. Kuntara, B. **68**, 134 [1930].

³⁾ E. Späth u. E. Lederer, B. **63**, 120 [1930].

⁴⁾ E. Späth u. E. Lederer, B. **63**, 2102 [1930].

⁵⁾ E. Späth u. M. Pailer, B. **69**, 500 [1936].

⁶⁾ E. Späth, B. L. Manjunath, M. Pailer u. H. S. Jois, B. **69**, 1087 [1936].

⁷⁾ E. Späth u. F. Galinovsky, B. **69**, 761 [1936].

der Pyridone verläuft ähnlich wie die von aliphatischen Verbindungen. So läßt sich *N*-Methyl- α -pyridon unter Bedingungen, bei denen aromatische Ringe nicht angegriffen werden, leicht zum *N*-Methyl- α -piperidon hydrieren. In analoger Weise nimmt das Carbostyrol, dessen katalytische Hydrierung bisher nicht untersucht wurde, 2 Atome Wasserstoff auf und liefert unter Erhaltung des Sauerstoffatoms glatt Dihydro-carbostyrol. Ebenso, aber weniger leicht, läßt sich *N*-Methyl-isocarbostyrol zu seinem Dihydro-Derivat hydrieren. Bei den Dehydrierungen ist bemerkenswert, daß die Hydro-carbostyrole und die Hydro-isocarbostyrole bessere Ausbeuten an den Dehydro-Verbindungen geben als die Piperidone.

Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung des α -Piperidons, des α' -Methyl- α -piperidons und des *N*-Methyl- α -piperidons.

0.16 g α -Piperidon wurden mit 0.08 g Pd-Mohr 5 Stdn. auf 260—270° (Metallbad) im Kugelrohr erhitzt. Bei sorgfältiger Destillation bei 0.1 mm ging bei 100° Luftbadtemperatur ein flüssiger Vorlauf über, bei 110° destillierte ein bald erstarrendes Öl, das α -Pyridon vorstellte. Der Vorlauf wurde nochmals destilliert, wobei weitere Mengen von α -Pyridon gewonnen wurden. Die Ausbeute war 0.09 g, also 60% d. Th. Nach dem Umlösen aus Benzol schmolz die Verbindung bei 106—107° und gab mit α -Pyridon keine Erniedrigung des Schmelzpunkts.

In ganz analoger Weise wurde die Dehydrierung des α' -Methyl- α -piperidons durchgeführt. Hier ließ sich die Abtrennung des Reaktionsproduktes vom Ausgangsmaterial leichter vornehmen. Das α' -Methyl- α -pyridon ging in Form eines Sublates höher über als das α' -Methyl- α -piperidon und zeigte sofort den richtigen Schmp. von 159°.

Das *N*-Methyl- α -piperidon wurde durch katalytische Hydrierung von *N*-Methyl- α -pyridon⁸⁾ mit Pd-Tierkohle gewonnen. 2.05 g nahmen in wäßr. Lösung im Laufe von 4 Stdn. 971 ccm Wasserstoff (26°, 742 mm) auf, während für 2 Doppelbindungen 944 ccm berechnet sind. Das Hydrierungsprodukt wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators aus der konz. Lösung erschöpfend mit Äther ausgezogen.

0.29 g *N*-Methyl- α -piperidon wurden mit 0.13 g Pd-Mohr 5 Stdn. auf 240° erhitzt. Bei 10 mm ging bis 110° im wesentlichen unverändertes Piperidon über, bei 120—130° (Luftbad) destillierte *N*-Methyl- α -pyridon. Das Pikrat wurde in Äther dargestellt und schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 144—145°. Mischprobe mit *N*-Methyl- α -pyridon-pikrat 145°.

Dehydrierung des Hydro-carbostyrs und des *N*-Methyl-hydro-carbostyrs.

0.13 g Hydro-carbostyrol (aus *o*-Nitro-zimtsäure-ester nach P. Friedländer u. A. Weinberg⁹⁾ wurden mit 0.05 g Pd-Mohr 3 Stdn. auf 250—260° (Metallbad) erhitzt. Bei 0.01 mm sublimierte bei 120—130° (Luftbad) eine geringe Menge des Ausgangsmaterials, während die Hauptmenge bei 140—160°

⁸⁾ Die katalyt. Hydrierung von *N*-Methyl- α -pyridon mit Pt-Schwarz wurde schon von L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 4, 474 [1921] durchgeführt.

⁹⁾ B. 15, 1423 [1882].

überging. Das so erhaltene Carbostyryl schmolz sofort bei 198° (Vak.-Röhrchen) und gab im Gemisch mit aus Chinolin dargestelltem Carbostyryl, das durch mehrmalige Sublimation gereinigt worden war, keine Schmp.-Depression. Die Ausbeute war 0.11 g.

0.16 g *N*-Methyl-hydro-carbostyryl¹⁰⁾ wurden mit 0.07 g Pd-Mohr wie oben erhitzt. Bei der Destillation bei 0.01 mm ging eine geringe Menge Vorlauf bei 110° über, die Hauptmenge destillierte bei 115—130° (Luftbad) und krystallisierte nach kurzem Aufbewahren. Der Vorlauf wurde nochmals fraktioniert. Die Ausbeute an fast reinem Produkt war 85 % der berechneten. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther schmolz die Verbindung bei 73° bis 74° (Vak.-Röhrchen) und war identisch mit *N*-Methyl-carbostyryl.

Hydro-carbostyryl konnte auch durch katalytische Hydrierung von Carbostyryl gewonnen werden. 0.9 g Carbostyryl nahmen in Eisessig in Gegenwart von Pd-Tierkohle im Laufe von 7 Stdn. 159 ccm Wasserstoff auf (27°, 745 mm). Ber. für eine Doppelbindung 156 ccm. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und die Essigsäure mit Soda abgestumpft. Das ausfallende Hydro-carbostyryl schmolz sofort bei 165°.

Dehydrierung von Hydro-isocarbostyryl und *N*-Methyl-hydro-isocarbostyryl.

0.13 g Hydro-isocarbostyryl¹¹⁾ wurden mit 0.05 g Pd-Mohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Bei der Sublimation bei 0.01 mm und 140—150° wurden Krystalle erhalten, die bei 210° (Vak.-Röhrchen) schmolzen und mit Iso-carbostyryl identisch waren. Ausbeute 0.11 g.

Das *N*-Methyl-hydro-isocarbostyryl wurde durch katalytische Hydrierung (Pd-Tierkohle) von *N*-Methyl-isocarbostyryl gewonnen, die bei Zimmertemperatur ziemlich langsam verlief. 0.83 g Sbst. nahmen in Eisessig im Laufe von 25 Stdn. 134 ccm Wasserstoff auf (25°, 740 mm). Ber. für eine Doppelbindung 131 ccm. Die filtrierte Lösung wurde soda-alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das *N*-Methyl-hydro-isocarbostyryl ging bei 0.01 mm bei 110° Luftbadtemperatur als Flüssigkeit über, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

0.19 g *N*-Methyl-hydro-isocarbostyryl wurden mit 0.08 g Pd-Mohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Bei 0.01 mm ging bei 120° (Luftbad) ein Destillat über (0.18 g), das auf Animpfen krystallinisch erstarnte. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther und neuerlicher Hochvak.-Dest. schmolz die Substanz bei 56—57° im Vak.-Röhrchen und gab mit *N*-Methyl-isocarbostyryl vom gleichen Schmp. keine Erniedrigung desselben. Den in der Literatur oft-mals angegebenen Schmp. von 39—40° konnten wir nur dann beobachten, wenn wir frisch destillierte Präparate einige Zeit stehen ließen. Nach neuerlichem Destillieren zeigte die Substanz wieder den hohen Schmp. Die Erniedrigung des Schmp. dürfte vielleicht wie beim 2,4-Dimethyl-8-oxo-*ps*-chino-lizin-(8⁷) auf Hydratbildung zurückzuführen sein.

¹⁰⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. **40**, 28 [1919].

¹¹⁾ E. Bamberger u. W. Dieckmann, B. **26**, 1219 [1893].