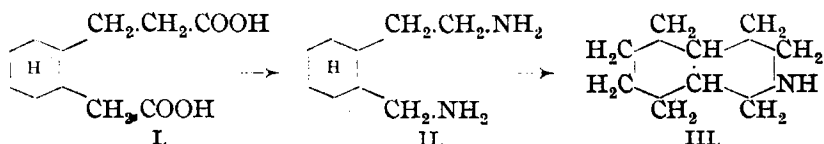


387. A. Skita: Über die Kern-Hydrierung von aromatischen und heterocyclischen Verbindungen mit kolloidem Platin als Katalysator.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit „sur la décahydro-isoquinoléine“ hat Hr. L. Helfer¹⁾ die synthetische Herstellung des Dekahydro-isochinolins (III) beschrieben, das er durch Anwendung der Ladenburgschen Piperidin-Synthese²⁾ auf das cyclische Diamin (II) erhalten hatte. Diese Base war mittels des Curtiusschen Abbaues³⁾ aus der Hexahydro-phenylen-essig-propionsäure (I) über das Hydrazid, Azid und Urethan hergestellt, wobei er die cyclische Dicarbonsäure durch die katalytische Reduktion der leicht erhältlichen *o*-Phenylen-essig-propionsäure⁴⁾ mit Platinschwarz nach R. Willstätter⁵⁾ dargestellt hatte.



Zu dieser Reduktion teilt L. Helfer mit⁶⁾, daß er weder nach dem Verfahren von v. Vorhees, R. Adams⁷⁾ mit Platinoxid noch nach der Methode von A. Skita und W. A. Meyer⁸⁾ mit kolloidem Platin Erfolge erzielen konnte.

Nun habe ich schon vor einiger Zeit gezeigt⁹⁾, daß durch Anwendung von kolloidem Platin an Stelle von Platinschwarz eine bedeutende Verbesserung der Hydrierung zu erwarten ist. In dem damals diskutierten Beispiel der Anilin-Hydrierung war die Wasserstoff-Anlagerung mit kolloidem Platin mehr als 30-mal so rasch verlaufen, als mit Platinmohr nach Willstätter.

Da diese Feststellung, wie es scheint, besonders im Auslande noch nicht genügend bekannt ist, möchte ich nicht verfehlen, anlässlich der erwähnten Anmerkung L. Helfers hervorzuheben, daß bei richtiger Anwendung von kolloidem Platin schon seiner größeren Oberfläche zufolge eine Hydrierung wesentlich rascher als mit noch so fein verteiltem Platinmohr erfolgen muß.

Ist dieser Satz richtig, so muß die Hydrierung der Phenylen-essig-propionsäure im Gegensatz zu L. Helfer mit kolloidem Platin nicht nur ausführbar sein, — die Anwendung von kolloidem Platin muß vielmehr eine bedeutend rationellere Herstellung der Hexahydro-phenylen-essig-propionsäure ermöglichen, d. h. sie muß mit weniger Platin und in kürzerer Zeit ausgeführt werden können.

¹⁾ Helv. **6**, 785 [1923]. ²⁾ B. **18**, 3100 [1885]; A. **247**, 52 [1888].

³⁾ J. pr. [2] **50**, 289 [1894], **64**, 401, 419 [1901].

⁴⁾ A. **286**, 257 [1895]. — Die von L. Helfer gewählte Bezeichnung „Homophenylen-diessigsäure“ dürfte der alten Bezeichnung Einhorn — Phenylen-essig-propionsäure — gegenüber keinen Vorzug besitzen, ihre Verallgemeinerung aber unverkennbare Nachteile zeigen, z. B. in der Bezeichnung der homologen Säuren, wie der Phenylen-propion-buttersäure usw.

⁵⁾ B. **45**, 1471 [1912].

⁶⁾ Fußnote auf S. 795.

⁷⁾ Am. Soc. **44**, 1397 [1922].

⁸⁾ B. **45**, 3579 [1912].

⁹⁾ B. **52**, 1521 [1919].

Um 10 g Phenylen-essig-propionsäure nach R. Willstätter zu reduzieren, verwandte L. Helfer 5.5 g Platinschwarz in einer Suspension von 150 ccm Eisessig; hierbei dauerte die Hydrierung 8 Stunden. Falls der Katalysator das Maximum der Aktivität besitzt, konnte er 6.9 g Säure bereits in 2 Stdn. reduzieren. Die Versuche mit kolloidem Platin haben demgegenüber folgendes Resultat ergeben: Dieselbe Menge Phenylen-essig-propionsäure nahm, wie das Reduktionsschema I \rightarrow II \rightarrow III zeigt, unter Anwendung von 1 g kolloidem Platin in saurer Lösung in 90 Min. die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff bei einer Temperatur von 50° und einem Überdruck von 3 Atm. auf. Die Ausbeute an Hexahydrophenylen-essig-propionsäure ist nach diesem Verfahren so gut wie quantitativ.

In dieser Arbeit teilt Hr. L. Helfer¹⁰⁾ ferner mit, daß die katalytische Reduktion des Isochinolins nach meinen bisherigen Veröffentlichungen nur zu *Py*-hydriertem Tetrahydro-isochinolin geführt hat, nachdem selbst Versuche mit kolloidem Platin eine weitere Wasserstoff-Aufnahme nicht ergeben haben. Es ist richtig, daß ich gemeinsam mit L. Schön¹¹⁾ festgestellt habe, daß, während die Reduktion des Chinolins mit kolloidem Platin in rascher Folge bis zum Dekahydro-chinolin verläuft, es unter denselben Bedingungen nicht möglich war, das Isochinolin über das *Py*-hydrierte Isochinolin hinaus zu reduzieren. Eine ganz analoge Beobachtung wurde auch bei den katalytischen Hydrierungen von Anilin und Benzylamin gemacht; denn während Anilin leicht und quantitativ zu hydrieren ist, setzte das Benzylamin unter gleichen Bedingungen der Hydrierung einen gewissen Widerstand entgegen.

Durch ein Studium des Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrierung war es aber gelungen, die damaligen Reduktionsmethoden nicht unwesentlich zu verbessern. Es zeigte sich zunächst, daß die Intensität eines Katalysators nicht bloß von seiner Oberfläche abhängig ist, sondern auch von seiner in der Volumeneinheit befindlichen Menge, d. h. von seiner Konzentration¹²⁾. Es kann also passieren, daß unter Anwendung derselben Platinmenge Reduktionen, die in konzentrierten Platinlösungen glatt verlaufen, in verdünnten praktisch überhaupt nicht eintreten. Somit ist eine genügende Platin-Konzentration in der kolloiden Lösung ein Hauptfordernis des Gelingens einer Kern-Hydrierung. Ferner hat sich gezeigt, daß für die meisten Kern-Hydrierungen ein Schwellenwert für Temperatur und Wasserstoffdruck vorhanden ist, bei dessen Unterschreitung die Hydrierung nur träge oder nicht vor sich geht. Unter Beobachtung dieses Gesichtspunktes kann man in weiterer Berücksichtigung der beschleunigenden Wirkung der Essigsäure und der Salzsäure¹²⁾ die Intensität der Reduktionskatalyse leicht derartig vergrößern, daß der Widerstand der die Hydrierung hemmenden Gruppe $-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}-$ ohne weiteres überwunden werden kann. Wie im experimentellen Teil angeführt ist, können so Benzylamin und β -Phenyl-äthylamin rasch und quantitativ in Aminomethyl-cyclohexan und β -Aminoäthyl-cyclohexan umgewandelt werden.

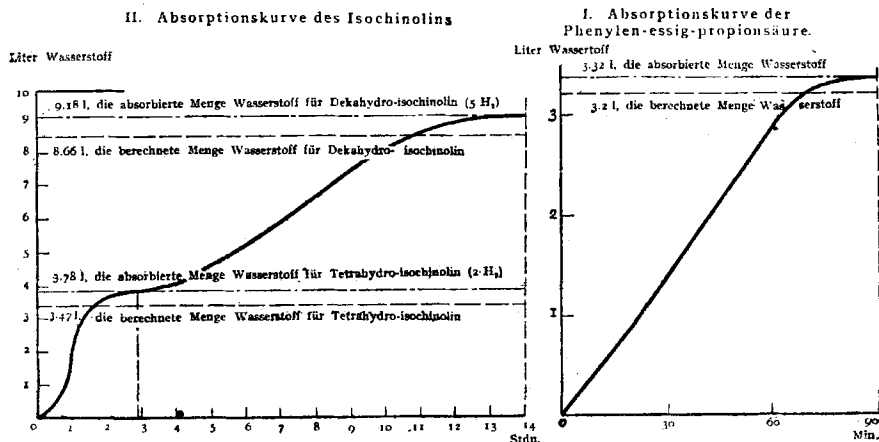
Die Hydrierung des Isochinolins verlief zunächst derart, daß bei Gegenwart von kolloidem Platin in saurer Lösung Wasserstoff-Aufnahme

¹⁰⁾ vergl. S. 785.

¹¹⁾ Ch. Z. 38, 605 [1914]; vergl. auch Inaug.-Dissertat. L. Schön, Karlsruhe i. B. 1911.

¹²⁾ vergl. beispielsweise B. 48, 1498 [1915].

nur bis zum Tetrahydro-isochinolin erfolgte; will man die Perhydrierung des Isochinolins durchführen, so fügt man nach Absorption der für 4 Wasserstoffatome berechneten Menge Wasserstoff neues kolloides Platin hinzu — erhöht also die Platin-Konzentration —, worauf die Wasserstoff-Aufnahme bis zur Absorption von 10 Wasserstoffatomen, wie die Absorptionskurve II zeigt, fortschreitet.



Eine Erhöhung der Platin-Konzentration geschieht in einfacher Weise durch Zufügung einer konz. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure. Bei der Reduktion werden dann die Ultramikronen des Platins auf den als Träger dienenden Schutzkolloid-Teilchen völlig kolloidal niedergeschlagen¹³⁾ (Keim- oder Impfverfahren).

Das Dekahydro-isochinolin ist so in einer fast quantitativen Ausbeute aus dem Isochinolin darzustellen. Die Eigenschaften, besonders der Siedepunkt der Base (gefunden 207.5°) und der Schmelzpunkt des Pikrates lassen an der Identität mit dem synthetisch durch L. Helfer erhaltenen Dekahydro-isochinolin keinen Zweifel. Es wurde noch ein charakteristischer Phenylharnstoff hergestellt, der aus verd. Alkohol in weißen Blättchen kristallisiert und den Schmp. 123° zeigt.

Diese Mitteilung der beschriebenen Reduktionen zeigt, daß die leicht ausführbare Hydrierungsmethode mit kolloidem Platin allen anderen Hydrierungs- und Reduktionsmethoden (wenn man bei letzteren von der spezifisch wirkenden Clemmensen'schen Reduktionsmethode¹⁴⁾ absieht) an Intensität und Umfang des Anwendungsgebietes überlegen ist.

Beschreibung der Versuche.

A. Versuch, gemeinsam mit K. Warnat (Kiel 1924).

I. Herstellung der Hexahydro-phenylen-essig-propionsäure durch katalytische Hydrierung der Phenylen-essig-propionsäure mit kolloidem Platin als Katalysator.

20 ccm einer 10-proz. Lösung Gummi arabicum, welcher noch 25 ccm kolloides Platin (enthaltend 0.2 g Platin und 0.2 g Gelatine) und 0.8 g Platin

¹³⁾ B. 45, 3590 [1912], 52, 1520 [1919].

¹⁴⁾ E. Clemmensen, B. 46, 1837 [1913], 47, 51 [1914].

in Form von Platinchlorwasserstoffsäure zugesetzt wurden, werden im Wasserstoff-Strom geschüttelt.

Zu dieser kolloiden Platinlösung werden 10 g Phenylen-essig-propionsäure, 25 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben und das Ganze bei 50° und 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff in der Absorptions-apparatur¹⁵⁾ geschüttelt. In rasch einsetzender Hydrierung waren in 90 Min. an Stelle der für 3 Mol. berechneten 3.2 l Wasserstoff 3.32 l aufgenommen worden, worauf eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte.

Aus der mit Essigsäure versetzten Lösung wurde das Platin mit Wasserdämpfen ausgeflockt, abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Die Hexahydro-phenylen-essig-propionsäure wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in farblosen Nadeln krystallisiert, welche — übereinstimmend mit den Angaben L. Helfers — bei 107° schmolzen.

B. Versuche, gemeinsam mit H. Reitmeyer¹⁶⁾ (Kiel 1922).

II. Herstellung von Aminomethyl-cyclohexan aus käuflichem Benzylamin.

Benzylamin wurde schon von P. Sabatier und A. Mailhe¹⁷⁾ mit Nickel als Katalysator bei einer Temperatur von 170—180° in sein Hexahydrid übergeführt. Diese beiden Forscher konnten jedoch diese Reaktion nicht mit käuflichem Benzylamin ausführen, sondern bloß mit einem solchen, das aus Benzylalkohol und Ammoniak über Tonerde als Katalysator hergestellt worden war. Im Gegensatz dazu konnte durch nachfolgenden Versuch auch das gewöhnliche käufliche Benzylamin selbst ohne besondere Reinigung so gut wie quantitativ in das Aminomethyl-cyclohexan umgewandelt werden.

10 g käufliches Benzylamin, gelöst in 30 ccm Eisessig, wurden mit 30 ccm 10-proz. Lösung von Gummi arabicum versetzt, welcher noch 15 ccm einer wäßrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 1.5 g Platin) sowie 8 ccm kolloides Platin (enthaltend 0.03 g Platin auf 0.18 g Gummi arabicum) zugefügt wurden.

Die Hydrierung wurde bei einer Temperatur von 50—60° bei 3 Atm. Überdruck ausgeführt. Die Absorption war in 8 Stunden beendet und betrug 6.68 l Wasserstoff (ber. 6.28 l). Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit wird das Aminomethyl-cyclohexan mit Wasserdämpfen abdestilliert, wobei die Base, welche an der Luft rasch Kohlensäure anzieht, zweckmäßig in einer mit verd. Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen wird. Die Lösung des Hydrochlorids wird dann mit Alkali übersättigt, die Base in Äther aufgenommen und mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers zeigte sie, übereinstimmend mit den Angaben von P. Sabatier und A. Mailhe, den Sdp. 162°.

Benzoylverbindung: Aus verd. Alkohol. Krystalle vom Schmp. 98°. 0.1632 g Sbst.: 9.57 ccm N (22°, 746 mm). — C₁₄H₁₉ON (217). Ber. N 6.4. Gef. N 6.6.

¹⁵⁾ B. 45, 3595 [1912].

¹⁶⁾ vergl. Inaug.-Dissertat. H. Reitmeyer, Kiel 1922: Über die Hydride der Isochinoline.

¹⁷⁾ C. r. 153, 160; C. 1911, II 953.

III. Herstellung von

β -Aminoäthyl-cyclohexan aus β -Phenyl-äthylamin.

β -Aminoäthyl-cyclohexan, $C_6H_{11}.CH_2.CH_2.NH_2$, war schon von O. Wallach¹⁸⁾ durch Reduktion des Cyclohexyl-acetonitrils dargestellt worden. Durch die katalytische Reduktion des β -Phenyl-äthylamins ist ein einfacherer Weg gegeben, diese Base so gut wie quantitativ herzustellen. Es wurde dabei wie folgt gearbeitet:

10 g β -Phenyl-äthylamin, in 35 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure gelöst, wurden in 140 ccm kolloide Platinlösung eingetragen, welche 1 g Platin und 6 g Gummi arabicum als Schutzkolloid enthält. Bei einer Temperatur von 50–60° und 3 Atm. Überdruck wurden während 5½ Stdn. 5.6 l Wasserstoff aufgenommen, berechnet 5.55 l, worauf eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte. Das ausgeflockte Platin wurde abfiltriert, aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit die Base ausgeäthert und nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers destilliert. Der Sdp. 188°, sowie der Schmelzpunkt des Chlorhydrates sind identisch mit den von O. Wallach angegebenen Konstanten und lassen an der Identität des β -Aminoäthyl-cyclohexans keinen Zweifel.

Die Benzoylverbindung bildet farblose Nadeln (aus verd. Alkohol) vom Schmp. 78°. 0.1321 g Subst.: 9.1 ccm N (20°, 756 mm). — $C_{16}H_{21}ON$ (180). Ber. N 7.8. Gef. N 7.98.

IV. Herstellung von Dekahydro-isochinolin durch katalytische Hydrierung des Isochinolins mit kolloidem Platin.

1. *Py*-Tetrahydro-isochinolin.

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt, gelingt die Herstellung dieser Base durch katalytische Hydrierung des Isochinolins sehr leicht und quantitativ, sie ist daher den bisher ausgeübten Reduktionsmethoden mit Zinn und Salzsäure¹⁹⁾ und Natrium und Alkohol²⁰⁾ überlegen.

10 g Isochinolin vom Sdp. 240°, gelöst in 40 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure, wurden zu einer Mischung von 18 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 1.5 g Platin), 30 ccm 10-proz. Lösung von Gummi arabicum und 5 ccm kolloidem Platin (enthaltend 0.05 g Platin und 0.3 g Gummi arabicum) zugegeben, worauf mit Wasserstoff bei 50–60° unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt wurde. Nach 2 Stdn. und 50 Min. war etwas über die für 2 Mol. erforderliche Menge Wasserstoff, nämlich 3.78 Liter aufgenommen, eine weitere Absorption fand nicht mehr statt.

Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit wird das *Py*-hydrierte Tetrahydro-isochinolin mit Wasserdampf übergetrieben und zeigt nach Aufnahme in Äther, Trocknen und Verdampfen der Ätherlösung den Sdp. 232°. Der Siedepunkt der Base sowie der Schmelzpunkt ihres Chlorhydrates (196–198°) stimmen sowohl mit den Angaben der Forscher, welche diese Substanz durch Hydrierung wie durch Synthese bereitet haben, derart überein, daß ihre Identität feststeht.

N- β -Oxyäthyl-*Py*-tetrahydro-isochinolin, $C_9H_{10}N.CH_2.CH_2OH$, dargestellt durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Tetrahydro-isochinolin und Glykolchlorhydrin ist ein Öl, das bei 12 mm von 166–167° siedet.

¹⁸⁾ Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wissenschaften 1907, 60 (C. 1907, II 53).

¹⁹⁾ Hoogewerff, van Dorp, R. 5, 310 [1888].

²⁰⁾ Bamberger, Dieckmann, B. 26, 1205 [1893].

0.1579 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.1208 g H₂O. — 0.1589 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₁H₁₅ON (177). Ber. C 74.6, H 8.5, N 7.9. Gef. C 74.5, H 8.6, N 8.1.

Mit Jodmethyl entsteht aus dieser Substanz ein Ammoniumjodid, das aus Methylalkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 148° kristallisiert.

0.1608 g Sbst.: 0.1188 g AgJ. — C₁₂H₁₈ONJ (319). Ber. J 39.8. Gef. J 39.96.

Die Acetylverbindung dieses Ammoniumjodids wird durch Kochen der letzteren Substanz mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid in farblosen Krystallen erhalten, die, aus Methylalkohol umgelöst, den Schmp. 127° zeigen.

0.1392 g Sbst.: 0.1910 g AgJ. — C₁₄H₂₀O₂NJ (361). Ber. J 35.2. Gef. J 35.34.

2. Dekahydro-isochinolin.

Zur Herstellung dieser Base kann man sowohl vom Isochinolin als auch vom *Py*-Tetrahydro-isochinolin ausgehen. Im ersten Falle hydriert man, wie früher angegeben, 10 g Isochinolin bis zur Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff, fügt dann noch 28 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 2.4 g Platin) in wäßriger Lösung, sowie 30 ccm 10-proz. Lösung von Gummi arabicum hinzu und läßt unter weiterem Schütteln des Absorptionsgefäßes bei 3 Atm. Überdruck und 55—60° Wasserstoff auf die Lösung einwirken. Im zweiten Falle wird das früher isolierte *Py*-Tetrahydro-isochinolin unter Zugabe von kolloidem Platin als Impflösung in gleicher Weise behandelt.

In beiden Fällen findet eine stetige, wenn auch nicht sehr rasche Aufnahme von Wasserstoff statt. In der Zeit von 11 Stunden wurde eine Menge von 6.64 Litern aufgenommen, worauf eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte, übereinstimmend mit der theoretischen Absorption für 3 Mol.

Das Dekahydro-isochinolin wird durch Wasserdampf-Destillation der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit gewonnen, mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert, am besten über einem Stückchen Natrium. Die Base siedet bei 207°.

0.1598 g Sbst.: 0.4535 g CO₂, 0.1756 g H₂O. — 0.1070 g Sbst.: 9.6 ccm N (24°, 743 mm).

C₉H₁₇N (139). Ber. C 77.7, H 12.2, N 10.1. Gef. C 77.4, H 12.3, N 10.3.

Das von L. Helfer synthetisch hergestellte Dekahydro-isochinolin siedet bei 208—209°, auch das von ihm beschriebene Pikrat zeigt in seinem Schmelzpunkt eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Pikrat der durch Hydrierung erhaltenen Base, so daß an der Identität des auf verschiedenen Wegen erhaltenen Dekahydro-isochinolins nicht zu zweifeln ist.

Der Phenyl-harnstoff aus Dekahydro-isochinolin entsteht unter starker Erwärmung, wenn man gleiche Teile Base und Phenylisocyanat zusammenbringt. Überschüssiges Isocyanat wird mit absol. Äther aufgenommen und die Krystallmasse aus verd. Alkohol umgelöst. Weiße Blättchen vom Schmp. 123°.

0.1030 g Sbst.: 10.2 ccm N (23°, 745 mm). — C₁₆H₂₂ON₂ (258). Ber. N 10.8. Gef. N 10.97.