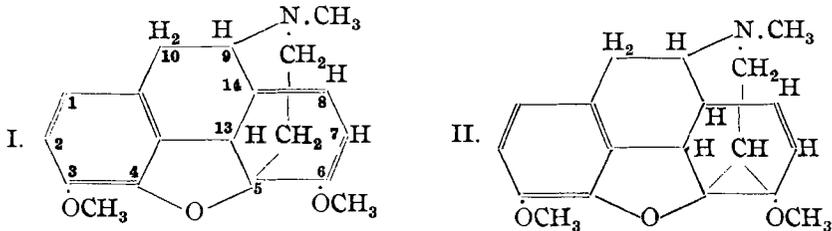


397. Heinrich Wieland und Paul Garbsch: Zur katalytischen Hydrierbarkeit von Enol-äthern. Ein Beitrag für die Konstitutionsfrage des Thebains¹⁾.

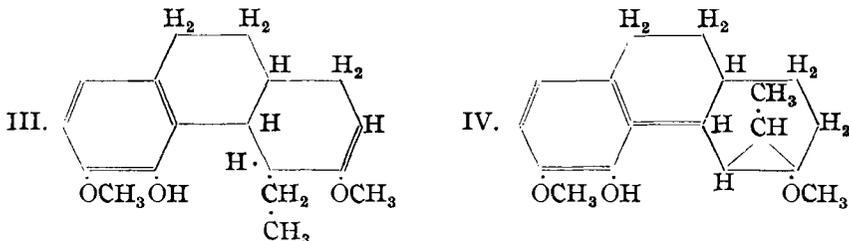
[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. September 1926.)

Die Thebain-Formel von Knorr-Hörlein (I) bedurfte einer Änderung, weil sie das Verhalten des Alkaloids und seiner Derivate bei der katalytischen Hydrierung nicht befriedigend zu erklären vermag²⁾. Dabei wird nämlich



in der ersten Phase der Reaktion ein Mol Wasserstoff aufgenommen. Dihydro-thebain, das so entsteht, teilt mit dem Thebain selbst noch die charakteristische Eigenschaft, nach Art eines Enol-äthers durch Säuren leicht unter Abspaltung von Methylalkohol in ein Keton (Dihydro-kodeinon) übergeführt zu werden. Wenn wir I diesen Erscheinungen zu Grunde legen, so könnte im Dihydro-thebain nur die eine Doppelbindung 8.14 durch die Hydrierung abgesättigt worden sein, die Resistenz der Enol-äther-Doppelbindung 6.7 gegenüber katalytisch erregtem Wasserstoff wäre aber nicht zu verstehen. Dies gilt auch für ein gemeinsam mit Kotake³⁾ beschriebenes stickstoff-freies Abbauprodukt des Thebains, dem auf Grund der Knorr-Hörleinschen Formel der Ausdruck III zu geben wäre, das sich jedoch auch nicht weiter hydrieren läßt. Diesem Verhalten scheinen die beiden Formeln II bzw. IV besser Rechnung zu tragen. Nach dem Vorschlag von M. Freund



ist hier die zweite Doppelbindung des Thebains in einem Dreiring aufgegangen, der durch Säure-Wirkung hydrolytisch aufgespalten werden kann.

Diese Ableitungen waren ohne Kenntnis des Verhaltens einfacher Enol-äther gegenüber katalytisch erregtem Wasserstoff gemacht. Wir haben nachträglich die Verhältnisse experimentell studiert mit dem Ergebnis, daß offene und cyclische Enol-äther mit großer Leichtigkeit auf katalytischem

¹⁾ V. Mitteilung über Morphinum-Alkaloide.

²⁾ vergl. A. **444**, 69 [1925].

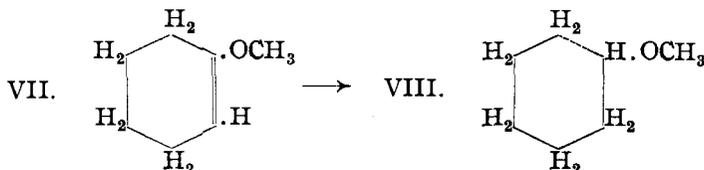
³⁾ B. **58**, 2009 [1925].

Weg hydriert werden, unter den Bedingungen also, unter denen Thebain und seine Derivate sich indifferent verhalten.

Wir haben zwei einfache Verbindungen als Versuchsmaterial herangezogen. Zuerst das α -Äthoxy-styrol (V), das glatt in den gesättigten α -Phenäthyl-äthyl-äther (VI) verwandelt wurde:



Als cyclischen Enol-äther stellten wir den noch nicht bekannten Cyclohexenyl-methyl-äther (1-Methoxy-cyclohexen-1) (VII) dar und hydrierten ihn leicht zum Hexahydro-anisol (Cyclohexyl-methyl-äther, VIII):



Zur Synthese dieses ungesättigten Äthers gingen wir aus vom Dimethylacetal des Cyclohexanon, das Helferich und Hausen⁴⁾ gut zugänglich gemacht haben durch Umsetzung von Orthokieselsäure-tetramethylester und Cyclohexanon. Die Abspaltung von 1 Mol. Methylalkohol führte zu 60% der Theorie zum Enol-äther, als sie nach Claisen unter sorgfältigem Wasser-Ausschluß mit Benzoylchlorid und Chinolin vorgenommen wurde. Der Enol-äther wird durch Säuren leicht verseift unter Rückbildung von Cyclohexanon. Da selbst bei vollkommener Abwesenheit von Wasser aus dem Acetal stets auch Cyclohexanon entstand, so müssen wir annehmen, daß bei der Reaktion nicht nur Alkohol, sondern teilweise auch Dimethyläther abgespalten wird, den wir indessen nicht nachgewiesen haben. Zu erwähnen ist noch, daß die Hydrierung des cyclischen Enol-äthers mit getrocknetem Wasserstoff ausgeführt werden muß. Das als Katalysator verwendete Palladiumschwarz scheint auch die Verseifung des Enol-äthers zu beschleunigen.

Auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse darf man wohl die Enol-äther-Gruppe im Molekül des Thebains als ausgeschlossen betrachten.

Beschreibung der Versuche.

1. Katalytische Hydrierung von α -Äthoxy-styrol.

Darstellung von Acetophenon-diäthylacetal nach Claisen⁵⁾. Daraus wurde mit Acetylchlorid und Pyridin ein Mol. Äthylalkohol abgespalten.

3.51 g des reinen ungesättigten Äthers wurden in 10 ccm absol. Alkohol mit 0.3 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff in der Birne geschüttelt. Nach $2\frac{1}{4}$ Stdn. H_2 -Aufnahme 525 ccm (ber. 531). Bei einem zweiten Versuch war von 1.7 g Äther in 13 ccm Alkohol mit 0.153 g Pd schon nach 30 Min. die erforderliche Menge Wasserstoff absorbiert und die Reaktion zum Stillstand gekommen.

Das Hydrierungsprodukt war gegen Brom und Permanganat gesättigt und hatte den Sdp.₁₂ 69°. (Nach Tschitschibabin⁶⁾ soll er unter 760 mm bei 185–187°, nach Späth⁷⁾ unter 11 mm bei 67–69° liegen.)

⁴⁾ B. 57, 795 [1924].

⁵⁾ B. 40, 3908 [1907].

⁶⁾ B. 47, 1849 [1914].

⁷⁾ M. 35, 331 [1914].

0.1150 g Subst.: 0.3374 g CO₂, 0.0974 g H₂O.

C₁₀H₁₄O (150). Ber. C 79.94, H 9.40. Gef. C 80.02, H 9.46.

2. Katalytische Hydrierung von 1-Methoxy-cyclohexen-1.

Darstellung: 14.4 g vollkommen reines Cyclohexanon-dimethylacetal werden mit 20 g reinstem Chinolin und 14 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung gemischt, hierauf unter gutem Ausschluß von Feuchtigkeit im Wasserbad langsam auf 60–70° erwärmt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten; dem Reaktionskolben ist ein Rückflußkühler aufgesetzt. Nach dem Erkalten saugt man von dem gebildeten Chinoliniumchlorid ab, wäscht mit absol. Äther aus, verdampft den Äther im Vakuum und wiederholt nach Zugabe von wenig Chinolin und Benzoylchlorid das Erwärmen der Reaktionsmischung, und zwar diesmal auf 80°. Von neugebildetem Chinoliniumsalz wird wieder abgesaugt und der gebildete Enol-äther unter guter Kühlung der Vorlage im Vakuum abdestilliert. Nach zweimaliger Rektifikation erhält man ein scharf siedendes Präparat. Sdp.₁₂ 36°, Sdp.₁₅ 40–41°.

Geringe Mengen bei der Reaktion entstandenen Cyclohexanons sind durch Destillation nicht zu beseitigen. Man führt das Keton durch Kondensation mit Benzaldehyd in das sehr schwer lösliche Dibenzal-Derivat über, indem man den gewonnenen Enol-äther in alkohol. Lösung mit Natronlauge und wenig Benzaldehyd einige Stunden stehen läßt. Da sich der Enol-äther durch Destillation nicht vom Alkohol befreien läßt, versetzt man das Filtrat vom auskrystallisierten Dibenzal-cyclohexanon mit Äther und schüttelt die Äther-Lösung mehrmals mit Wasser und schließlich noch zweimal mit einer gesättigten Calciumchlorid-Lösung aus. Jetzt war das Präparat frei von Cyclohexanon und ging unter 12 mm als farblose, stark, und zwar etwas kohlenwasserstoff-artig, riechende Flüssigkeit konstant bei 36° über. Ausbeute 50–60% der Theorie.

0.1396 g Subst.: 0.3816 g CO₂, 0.1335 g H₂O. — 0.2254 g (anderes Präparat) Subst.: 0.6174 g CO₂, 0.2224 g H₂O.

C₇H₁₂O (112). Ber. C 74.93, H 10.79. Gef. C 74.57, 74.73, H 10.70, 11.04.

Wegen heftiger Explosionen mußte die Substanz im geschlossenen Rohr verbrannt werden.

Die Verbindung ist stark ungesättigt gegen Permanganat, Brom, Benzopersäure und Stickstoffdioxid. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure liefert sie Cyclohexanon, das als Dibenzal-Verbindung vom Schmp. 118° nachgewiesen wurde.

Hydrierung: Man arbeitete in absol. Äther als Lösungsmittel und schaltete zur Trocknung des Wasserstoffs zwischen Birne und Gasbehälter ein Calciumchlorid-Rohr. Als Katalysator diente Palladiumschwarz. In der Tabelle sind die gemachten Erfahrungen zusammengefaßt:

| g Subst. | abs. Äther | g Pd | H ₂ -Aufn. | Theorie | Zeit in Min. |
|----------|------------|------|-----------------------|---------|--------------|
| 2.3 | 20 ccm | 0.3 | 440 | 460 | 60 |
| 2.116 | 20 ccm | 0.15 | 385 | 423 | 135 |
| 4.248 | 30 ccm | 0.31 | 750 | 850 | 210 |

Das gebildete Hexahydro-anisol hatte den Sdp.₇₂₀ 130—131⁰⁸). Da das Präparat noch etwas Brom verbrauchte, wurde es einige Stunden mit Bisulfit-Lösung geschüttelt und nach Entsäuern mit Soda erneut destilliert. Jetzt war das Cyclohexanon entfernt, das mit Brom sehr leicht reagiert, während der gesättigte Äther dagegen stabil ist.

0.1278 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.1444 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.1546 g H₂O.

C₇H₁₄O (114). Ber. C 73.61, H 12.36. Gef. C 73.82, 73.70, H 12.64, 12.46.

398. Anton Kailan: Die Zersetzung der Ameisensäure durch ultraviolettes Licht.

(Eingegangen am 27. September 1926.)

Im Anschlusse an die kürzlich in diesen Berichten erschienene gleichnamige Veröffentlichung der HHrn. Erich Müller und Herbert Hentschel¹⁾ möchte ich erwähnen, daß ich — im Zusammenhange mit Versuchen, die über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf solche Lösungen angestellt worden waren — schon im Jahre 1920 gezeigt habe²⁾, daß wäßrige Lösungen von Ameisensäure durch Strahlen, die noch von Quarz, nicht aber von Glas durchgelassen werden, deren Wellenlängen also zwischen 0.22 und 0.34 μ liegen, sehr merklich zersetzt werden. Denn bei der Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilberlampe erfuhren 0.02—0.1-n. wäßrige Lösungen von Ameisensäure eine sehr beträchtliche Titer-Abnahme, wenn sie sich im Quarzkolben, nicht aber, wenn sie sich im Glaskolben befanden.

Geraume Zeit früher haben schon Daniel Berthelot und Henry Gaudechon³⁾ gefunden, daß die gasförmigen Produkte, die man bei der Bestrahlung von Ameisensäure mit der Quarz-Quecksilberlampe erhält, zu 59% aus CO₂, 21% aus CO, 19% aus H₂ und 1% aus CH₄ bestehen. Abgesehen von der geringen Menge Methan ist also die Zusammensetzung ganz ähnlich wie die des von den HHrn. Müller und Hentschel bei der Bestrahlung einer 2.2-n. wäßrigen Ameisensäure-Lösung erhaltenen Gasgemisches.

Wien, den 24. September 1926.

¹⁾ Ipatiew und Lugowoj, C. 1914, I 1081, geben 143—145⁰, Brunel, Bl. [3] 33, 272 [1905], gibt 135.5⁰ als Siedepunkt an.

²⁾ B. 59, 1854 [1926].

³⁾ Ph. Ch. 95, 227 [1920]; M. 41, 310 [1920].

⁴⁾ C. r. 151, 418, 1349 [1910].