

**279. W. S. Ssadikow und A. K. Michailow:**  
**Über die Hydrierungsprodukte des Chinolins unter Druck in Gegen-**  
**wart von Osmium und Cerium.**

[Aus d. Abteil. für organ. Synthese im Staatsinstitut für angewandte Chemie  
 zu Leningrad.]

(Eingegangen am 23. Juli 1928.)

Bei der Hydrierung des Chinolins im Autoklaven von W. Ipatiew unter Druck und in Gegenwart von 20% Osmium enthaltendem Asbest werden folgende Produkte erhalten:

Fractionen	Sdp.	Ausbeute	Produkt der Hydrierung
1	215—220 <sup>0</sup>	8.4 %	Dekahydro-chinolin
2	220—230 <sup>0</sup>	18.6 %	Hexahydro-chinolin
3	230—242 <sup>0</sup>	14.6 %	Gemisch von Fraktion 2 u. 4.
4	242—250 <sup>0</sup>	47.0 %	Tetrahydro-chinolin
5	über 250 <sup>0</sup>	11.4 %	Nebenprodukte.

Bei einem anderen Versuch erreichte die Ausbeute an der Fraktion 242—250<sup>0</sup> sogar 86.7%; die Menge von Nebenprodukten betrug 11.3%.

Die hochsiedenden Nebenprodukte sind insofern beachtenswert, als sie der vollständigen Hydrierung des Chinolins im Wege stehen; nur bei wiederholter Hydrierung der Produkte unter Anwendung frischen Katalysators und nach ihrer Abtrennung von den hochsiedenden Fraktionen vermittelst Destillation kann man zu guten Ausbeuten an Dekahydro-chinolin gelangen, wie schon W. Ipatiew gezeigt hat<sup>1)</sup>.

Im Bestreben, für die obenerwähnten Nebenprodukte der Hydrierung weniger empfindliche Katalysatoren zu finden, die Chinolin durch einmalige Behandlung in Dekahydro-chinolin umwandeln könnten, haben wir auf Asbest verteiltes Osmium (20%) mit einem Zusatz von 1% Ceriumdioxid angewandt.

Man beobachtet alsdann eine außergewöhnliche Beschleunigung der Hydrierung<sup>2)</sup> und eine ganz andere Verteilung der Ausbeuten an den einzelnen Fraktionen. Auch sind, wie wir sehen werden, die Hydrierungsprodukte verschieden.

Fraktionen	Sdp.	In Prozenten			
		Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
1	175—200 <sup>0</sup>	66.7	53.5	76.7	55.4
2	200—240 <sup>0</sup>	17.0	21.1	8.0	30.0
3	240—250 <sup>0</sup>	3.37	8.5	2.7	4.6
4	über 250 <sup>0</sup>	13.20	20.5	7.7	8.1

Während bei der Hydrierung des Chinolins mit Osmium allein die Hauptfraktion vom Sdp. 240—250<sup>0</sup> Ausbeuten von 47—86.7% liefert und Tetrahydro-chinolin darstellt, ist bei Hydrierung des Chinolins mit Osmium unter CeO<sub>2</sub>-Zusatz eine Verschiebung der Hauptfraktion mit Ausbeuten von 53.5—76.7% im Temperatur-Gebiet unter 200<sup>0</sup> Sdp. zu konstatieren. Die Hydrierung verläuft intensiv, und die Gegenwart von hochsiedenden

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 491 [1908].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1928**, 438; Transact. Institute Applied Chemistry **8**, 99—146, Moskau 1927.

Nebenprodukten verursacht keine Störung, da die Ausbeuten an der Tetrahydro-chinolin-Fraktion (240–250<sup>o</sup>) in einigen Fällen bis auf 2.7% herabgedrückt werden.

Bei der Hydrierung des Chinolins in Gegenwart von Nickel nach W. Ipatiew bildet sich als Endprodukt hauptsächlich Dekahydro-chinolin; bei der Hydrierung des Chinolins in Gegenwart von Ceriumdioxid auf Asbest dagegen ausschließlich Tetrahydro-chinolin (W. Ssadikow und A. Michailow). Nimmt man aber die Hydrierung des Chinolins in Gegenwart von CeO<sub>2</sub> (20%) auf Asbest unter Zusatz von OsO<sub>2</sub> (1%) vor, so ändert sich das Bild der Verteilung sämtlicher Fraktionen wesentlich, die niedrig siedenden Fraktionen gewinnen die Oberhand:

Fraktionen	Sdp.	Ausbeuten (in Prozenten)
1	165–180 <sup>o</sup>	6.6
2	180–190 <sup>o</sup>	22.0
3	190–200 <sup>o</sup>	17.8
4	200–230 <sup>o</sup>	30.4
5	230–240 <sup>o</sup>	12.5
6	über 240 <sup>o</sup>	7.0

Die Anwesenheit von 1% OsO<sub>2</sub> bewirkt also eine intensive Hydrierung des Chinolins über die Stufe des Tetrahydro-chinolins hinaus, welche schon durch CeO<sub>2</sub> allein erreicht wird, wobei die Menge hochsiedender Produkte bedeutend sinkt. Andererseits findet aber bei Anwendung von kombinierten Katalysatoren: 20% OsO<sub>2</sub> + 1% CeO<sub>2</sub> oder 20% CeO<sub>2</sub> + 1% OsO<sub>2</sub> die Bildung leicht siedender Nebenprodukte statt, welche durch weitere Umwandlungen des Dekahydro-chinolins entstehen.

Der Aufklärung der Natur der bei der Hydrierung des Chinolins sich bildenden, sowohl hoch- als auch niedrigsiedenden Nebenprodukte ist diese Untersuchung gewidmet.

#### Hochsiedende Nebenprodukte.

Die Fraktionen, welche über 250<sup>o</sup> siedeten, wurden aus mehreren Versuchen gesammelt (56.4 g) und der Destillation bei 15 mm unterworfen.

Man erhält: 1. 133–155<sup>o</sup> (11 g); 2. 155–255<sup>o</sup> (4.6 g); 3. 255–270<sup>o</sup> (11.7 g); 4. 270–310<sup>o</sup> (27 g); 5. Rückstand: 2.7 g. Die dritte und vierte Fraktion wurden vereinigt und nochmals bei 15 mm destilliert, wobei ein Produkt abgesondert wurde, welches bei 15 mm zwischen 275<sup>o</sup> und 290<sup>o</sup> übergang.

Diese Substanz ist ein dickflüssiges, hellgelbes, konsistentes, in Alkohol Äther, Benzol lösliches Öl von eigenartigem Geruch, das kein Pikrat bildet. Unter der Einwirkung von Salzsäure wandelt sich die gelbe Farbe in eine orangerote um; nach Verdampfen der Salzsäure hinterbleibt das Chlorhydrat als ziegelrotes Pulver:

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, 2 HCl. Ber. N 7.89. Gef. N (nach Dumas) 7.88 (Mittelwert).  
Aus diesem kann ein wasserlösliches Ferrocyanid gewonnen werden.

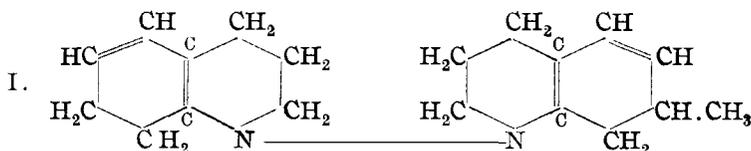
C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Ber. Fe 11.24, N 22.49, Mol.-Gew. 498.  
Gef. „ 11.30, „ 22.10, „ <sup>3)</sup> 496.

Analyse der freien Base nach wiederholter Vakuum-Destillation:

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.85, H 9.22, N 9.93, Mol.-Gew. 282.  
Gef. „ 81.20, „ 9.33, „ 9.47, „ 290.

<sup>3)</sup> Kryoskopisch bestimmt.

Da die Substanz mit Methyljodid ein Additionsprodukt bildet, so enthält sie den Stickstoff in tertiärer Form. Auf Grund der durch die Analyse ermittelten Formel ist eine Verknüpfung von 2 Mol. Tetrahydrochinolin unter Vermittelung der Stickstoffatome anzunehmen, wobei das eine Molekül des Tetrahydrochinolins methyliert ist; die Methylgruppe dürfte sich aus den Elementen eines völlig zerstörten hydrierten Chinolins bilden. Die Verbindung wäre dann als Methyl-7-bis-hexahydro-1.2.3.4.7.8-chinoly-1.1' (I) aufzufassen.



#### Niedrig-siedende Nebenprodukte.

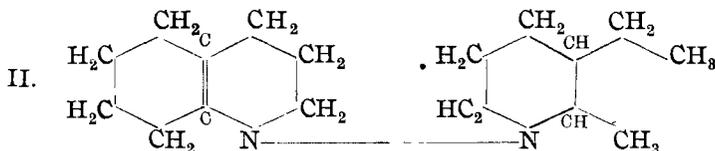
Die unter Anwendung eines Katalysators aus 20%  $\text{CeO}_2$  + 1%  $\text{OsO}_2$  erhaltenen Hydrierungsprodukte, welche zwischen 165° und 200° übergingen, lieferten, nochmals bei 15 mm destilliert, folgende Fraktionen:

I. Sdp. 50—70°; $d^{15} = 0.8801$ ; Ausbeute: 12.8 %
II. Sdp. 70—85°; $d^{15} = 0.8705$ ; „ 46.8 %
III. Sdp. 85—90°; $d^{15} = 0.8814$ ; „ 33.1 %

Die Fraktionen II und III wurden in ihre Chlorhydrate verwandelt; letztere schmolzen, durch Krystallisation gereinigt, bei 276° und gaben dann folgende Analysenzahlen:

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2$ , 2HCl. Ber. C 60.90, H 9.55, N 8.35, Cl 21.20, Mol.-Gew. 335.
Gef. 4) Frakt. II: C 60.11, H 9.42, N 8.20, Cl 21.07, Mol.-Gew. 5) 365.
„ „ III: „ 60.72, „ 9.70, „ 8.50, „ 19.85, „ 350.

Die Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2$  hat wahrscheinlich die Formel II. Sie könnte aus der Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$  in der Weise entstehen, daß der erste Chinolinring von der Hexa- bis zur Okta-Stufe hydriert wird, während der zweite Chinolinring nach Erreichung der Dekastufe unter Verlust einer Methylgruppe aufgesprengt wird, wobei dann ein alkylierter Piperidinring übrig bleibt. Es läge somit wahrscheinlich ein [Methyl-2'-äthyl-3'-piperidino-1']-1-oktahydro-1.2.3.4.5.6.7.8-chinolin vor.



Bei der Hydrierung des Chinolins mit Hilfe von 20%  $\text{OsO}_2$  + 1%  $\text{CeO}_2$  wurden ähnliche Verhältnisse beobachtet, wie bei Verwendung von 20%  $\text{CeO}_2$  + 1%  $\text{OsO}_2$ . Die vereinigten, unter 200° siedenden Fraktionen wurden nochmals destilliert:

4) Durchschnittszahlen.

5) Nach Rast.

	Sdp.	Ausbeute
1.	175—180°;	9.6 %
2.	180—190°	27.1 %
3.	190—200°;	40.0 %
4.	200—230°;	8.0 %
5.	230—250°;	2.7 %

Die Fraktionen 2 und 3 wurden in ihre Chlorhydrate verwandelt, welche den Schmp. 276° und die analytisch ermittelte Zusammensetzung  $C_{17}H_{30}N_2$ , 2 HCl aufwiesen.

#### Produkte der unterbrochenen Hydrierung<sup>6)</sup>.

Die Produkte, welche bei Versuchen mit vielfach unterbrochenem Erwärmen auf die Anfangs-Temperatur bei der Hydrierung des Chinolins in Gegenwart von 20%  $OsO_2$  + 1%  $CeO_2$ , erhalten wurden, lieferten bei der Destillation unter normalem Druck folgende Fraktionen:

Fraktionen	Sdp.	Ausbeute	Spez. Gew.	Schmp. d. Chlorhydrats	Schmp. d. Pikrats
1	75—100°	5.0 %	0.7144	186°	176°
2	100—150°	11.8 %	0.7969	—	—
3	150—175°	17.7 %	0.7385	a) 226; b) 156°	183°
4	175—190°	27.5 %	0.8281	a) 226; b) 156°	—
5	190—200°	7.5 %	0.8823	172°	178°
6	über 200°	30.0 %	—	—	—

Aus der Fraktion 4 ließ sich eine Nitroverbindung vom Schmp. 90° darstellen. Ferner konnten aus den Fraktionen 175—190° und 190—200° mit  $CO_2$  feste, sauerstoff-haltige Körper erhalten werden, welche wahrscheinlich Carbaminsäuren sind.

#### Fraktion vom Sdp. 150—175°.

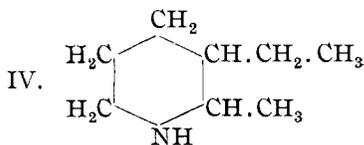
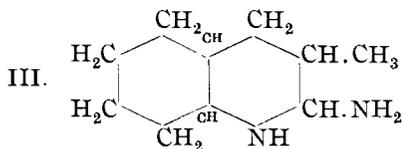
##### 1. Chlorhydrat vom Schmp. 226°:

$C_{10}H_{23}N_2$ , HCl. Ber. C 58.68, H 10.27, N 13.69, Cl 17.36, Mol.-Gew. 204.5.  
Gef. „ 57.86, „ 10.58, „ 13.50, „ 18.05, „ 202.

##### 2. Chlorhydrat vom Schmp. 156° (aus der Mutterlauge):

$C_8H_{17}N$ , HCl. Ber. C 58.71, H 11.01, N 8.57, Cl 21.70.  
Gef. „ 58.51, „ 11.18, „ 9.60, „ 20.70.

Die Substanz  $C_{10}H_{20}N_2$ , HCl ist wahrscheinlich das Chlorhydrat des [Methyl-3-dekahydro-chinolyl-2]-amins (III), während das Salz  $C_8H_{17}N$ , HCl das Chlorhydrat des Methyl-2-äthyl-3-piperidins (IV) zu sein scheint.



#### Fraktion vom Sdp. 175—190°.

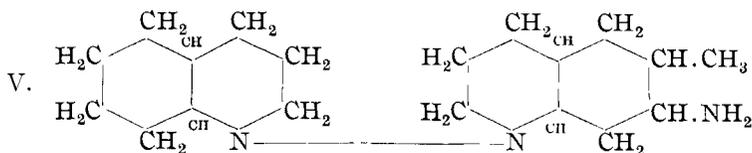
##### 1. Chlorhydrat vom Schmp. 172°:

$C_{19}H_{35}N_3$ , 2HCl. Ber. C 60.16, H 10.03, N 11.08, Cl 18.73.  
Gef. „ 59.91, 60.22, „ 11.01, 11.11, „ 11.78, „ 18.30.

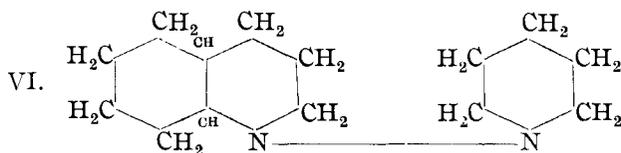
<sup>6)</sup> Die Versuche sind näher in der voranstehenden Abhandlung beschrieben.

## 2. Freie flüssige Base:

$C_{14}H_{26}N_2$ . Ber. C 75.68, H 11.71, N 12.61,  
Gef. „ 74.20, 75.41, „ 13.02, 12.43, „ 12.74, 12.16.

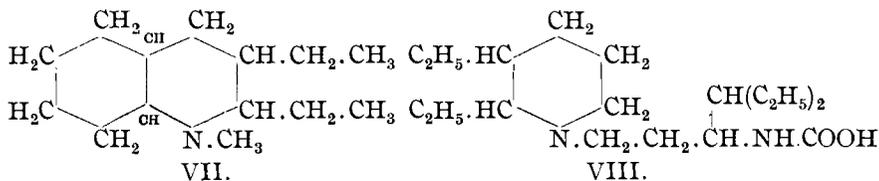


Die Verbindung  $C_{19}H_{35}N_3$  hat wahrscheinlich die Konstitution V; d. h. man kann sie als Methyl-2-amino-3-bis-dekadehydro-chinoly-1.1' auffassen. Die Verbindung  $C_{14}H_{26}N_2$  könnte man sich im Sinne der Formel VI als *N*-Piperidino-dekadehydro-chinolin vorstellen.



Aus der Fraktion 175—190<sup>0</sup> wurde noch ein Ferrocyamid isoliert, welches seiner Zusammensetzung nach als Salz des Diäthyl-2.3-methyl-1-dekadehydro-chinolins (VII) betrachtet werden kann.

$C_{14}H_{27}N$ ,  $H_4Fe(CN)_6$ . Ber. Fe 13.17, N 23.06. Gef. Fe 13.34, N 24.63, 24.59.



Aus der Fraktion vom Sdp. 190<sup>0</sup>—200<sup>0</sup> ist wiederum die Verbindung  $C_{19}H_{35}N_3 \cdot 2HCl$  isoliert worden.

Verhalten gegen  $CO_2$ .

Leitet man einen Kohlensäure-Strom durch die alkoholische Lösung der Fraktionen 175—190<sup>0</sup> und 190—200<sup>0</sup>, oder destilliert man diese im  $CO_2$ -Strom, so erhält man feste, schneeweiße, sublimierende, sauerstoff-haltige Substanzen, welche in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind, keine Pikrate bilden, keine Ferrocyanide liefern und bei der Behandlung mit Säuren  $CO_2$  entwickeln.

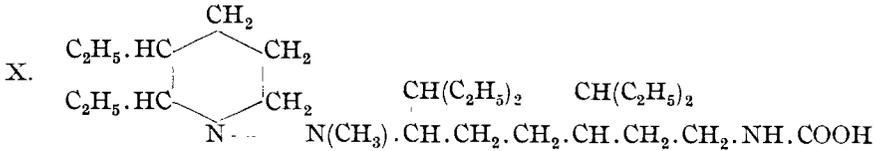
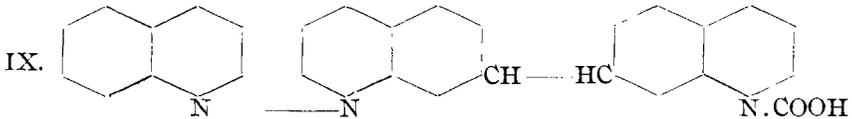
Substanz aus der Fraktion 175—190<sup>0</sup>.

$C_{18}H_{36}N_2O_2$ . Ber. C 69.23, H 11.54, N 9.00. Gef. C 68.57, H 11.73, N 9.70.

Substanz aus der Fraktion 190—200<sup>0</sup>.

$C_{27}H_{55}N_3O_2$ . Ber. C 71.52, H 12.14, N 9.27. Gef. C 72.50, 72.31, H 11.63, 11.60, N 9.33.

Diese Verbindung (X) ist wahrscheinlich aus dem Kondensationsprodukt (IX) durch mehrfache Aufspaltung zweier Heteroringe entstanden:



Aus dem Voranstehenden läßt sich entnehmen, daß die Hydrierung des Chinolins ein ziemlich verwickelter Vorgang ist und von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet wird, welche von der Natur des Katalysators und von den thermischen Bedingungen stark beeinflußt werden. Folgende Etappen bei der Hydrierung des Chinolins konnten festgestellt werden: 1. Unter Einwirkung von  $\text{CeO}_2$  bildet sich fast ausschließlich Tetrahydrochinolin; 2. in Gegenwart von Osmium findet eine sehr beschleunigte Bildung von höheren Hydrierungsstufen, bis zum Dekahydrochinolin, statt; 3. daneben entsteht in ziemlich unbedeutender Menge ein Kondensationsprodukt aus zwei Hexahydrochinolin-Molekülen, gleichzeitig geht eine Alkylierung vor sich, welche als Zeichen beginnender Zersetzung von Hydrierungsprodukten aufgefaßt werden kann; 4. bei kombinierter Einwirkung von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{OsO}_2$  entstehen in größerem Umfange Produkte der weiteren Umwandlung des Dekahydrochinolins in drei Richtungen, nämlich im Sinne einer Kondensation ev. Verkettung von einzelnen hydrierten Chinolinringen, ferner im Sinne der Sprengung von einzelnen Ringen, unter Bildung von Piperidin-Derivaten und endlich im Sinne sekundärer Synthesen unter Bildung von Alkyl-Derivaten und Aminen, welche aus einzelnen Bruchstücken der zersetzten Dekahydrochinolin-Ringe bestehen. Von besonderem Interesse ist die mehrfach unterbrochene Hydrierung des Chinolins, bei welcher sich komplizierte Nebenprodukte, die sekundär aus Dekahydrochinolin durch Verkettung und Sprengung der einzelnen Ringe entstehen, stark anhäufen.

Obwohl Substanz und Katalysator nur verhältnismäßig kurze Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt waren und ein bedeutender Anteil der Substanz bei Zimmer-Temperatur nachhydriert wurde, ist doch die Bildung sekundärer Kondensations- und Zersetzungs-Produkte der hohen Temperatur allein zuzuschreiben. Letztere vermag bereits nach einigen Minuten ein so mächtiges katalytisches System wie  $\text{CeO}_2 + \text{OsO}_2$  zu degenerieren, auch greift sie die primär entstandenen Hydrierungsprodukte unmittelbar an. Um derartige nachträgliche Umwandlungen zu vermeiden, müssen die primären Hydrierungsprodukte sofort aus der Sphäre des Temperatur-Angriffes entfernt werden, was durch Anwendung von Autoklaven mit kühlbarem Seitenansatz, wie wir sie bei der Hydrierung von Anilin und Pyridin benutzten<sup>7)</sup>, zu ermöglichen ist.

<sup>7)</sup> B. 61, 136, 425 [1928].