

**410. N. D. Zelinsky und J. K. Jurjew:
Katalytische Hydrierung des *N*-Methyl-pyrrols und Dehydrierung
des *N*-Methyl-pyrrolidins.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 13. September 1929.)

In der vorliegenden Mitteilung soll auf den scharfen Unterschied im Verhalten des Pyrrols und *N*-Methyl-pyrrols bei der katalytischen Hydrierung unter dem Einfluß von Palladium näher eingegangen werden.

Mit der Umwandlung von Pyrrol in Pyrrolidin durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel befaßte sich seinerzeit Padoa¹⁾; er zeigte aber, daß der Prozeß durchaus nicht glatt verläuft und von Zersetzungsprodukten begleitet wird. Willstätter und Hatt²⁾ führten dann die Hydrierung des Pyrrols in ätherischer Lösung in Gegenwart von Platin durch. Ganz allgemein ist zu bemerken, daß alle bisher in der Literatur beschriebenen, sowie auch unsere eigenen Versuche zur katalytischen Überführung des Pyrrols in Pyrrolidin zu wenig befriedigenden Ergebnissen geführt haben.

So gab z. B. unser Versuch folgendes Resultat: Frisch über Natrium destilliertes Pyrrol vom $n^{21} = 1.5037$ wurde mit der Geschwindigkeit von 3 Tropfen in der Minute durch ein Röhrchen mit Pd-Asbest (30-proz.) bei 160° geleitet. Das rohe Hydrierungsprodukt wurde über festem Kali getrocknet und im H-Strom über Natrium fraktioniert, wobei eine ganz kleine Fraktion vom Sdp. 85–88° und $n^{21} = 1.4439$ aufgefangen wurde. Für Pyrrolidin gibt Petersen³⁾ den Sdp. 86.5–88° an. Unser Pyrrolidin-Präparat war in Wasser vollkommen löslich, von äußerst unangenehmem Geruch, rauchte an der Luft und repräsentierte eine starke Base. Das Chloraurat⁴⁾ schmolz bei 206° unt. Zers.

C_4H_9N , HCl, AuCl₃. Ber. Au 47.89. Gef. Au 48.01.

Somit konnten auch wir keine guten Ausbeuten an Pyrrolidin erzielen: letzteres zerfiel hauptsächlich unter NH₃-Abspaltung, wobei z. T. auch höher siedende Kondensationsprodukte entstanden.

Ganz anders verhält sich bei der Reduktion über Palladium das *N*-Methyl-pyrrol. Die nach Oddo⁵⁾ bereitete Base siedete bei 112–113° und besaß das $n^{21} = 1.4858$. Wir leiteten sie mit der Geschwindigkeit von 5 Tropfen in der Minute durch ein Röhrchen (Länge = 75 cm, Durchmesser = 10 mm), das mit 30-proz. Pd-Asbest gefüllt war. Die Temperatur des Ofens ging nicht über 160° hinaus. Jeder in das Röhrchen eintretende Tropfen rief eine merkbliche Verminderung der Durchgangs-Geschwindigkeit des Wasserstoffs durch den Kontrollwäscher hervor, der mit der gekühlten Vorlage für das Kondensat verbunden war. Die Hydrierung ging die ganze Zeit gut. Das rohe Reduktionsprodukt hatte $n^{22} = 1.4470$. Es wurde über festem Kali getrocknet und über Natrium im H-Strom umdestilliert, wobei es restlos bei 80° übergang und folgende Konstanten aufwies: $d_4^{20} = 0.8399$, $n^{20} = 1.4480$, $M_D = 27.09$; für C₅H₁₁N verlangt die Theorie 27.19, wenn man die Konstante von Brühl⁶⁾ für den Stickstoff tertiärer Amine annimmt.

¹⁾ C. 1906, I 1436.

²⁾ B. 45, 1478 [1912].

³⁾ B. 21, 291 [1888].

⁴⁾ vergl. Ladenburg, B. 19, 782 [1886]; Gabriel, B. 24, 3234 [1891].

⁵⁾ B. 47, 2430 [1914].

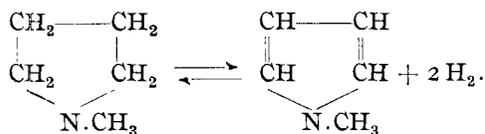
⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 25, 647.

Das Golddoppelsalz des so gewonnenen *N*-Methyl-pyrrolidins, $C_5H_{11}N$, HCl , $AnCl_3$, schmolz unt. Zers. bei 218° ⁷⁾.

Die Ausbeute an Methyl-pyrrolidin ist so gut, daß diese Darstellungsmethode den anderen vorzuziehen ist. Die Hydrierung verläuft ohne Bildung von Nebenprodukten, und das Präparat ist frei von unangenehmem Geruch.

Dehydrierung des *N*-Methyl-pyrrolidins: Bei wiederholtem (3-maligem) Überleiten des *N*-Methyl-pyrrolidins über Pd-Asbest bei 160° wurde ein Katalysat gewonnen, das beim Umdestillieren im H-Strom über Natrium, außer Methyl-pyrrolidin, noch eine Fraktion vom Sdp. $82-106^{\circ}$ mit dem $n_D^{22} = 1.4781$ ergab. Dies war ein Hinweis darauf, daß das mehrfache Überleiten der Base sogar schon bei nicht so hoher Temperatur eine Dehydrogenisierung zur Folge hatte. Alsdann wurde die Temperatur des Ofens bis auf 250° gesteigert und eine neue Portion *N*-Methyl-pyrrolidin übergeleitet, und zwar mit der Geschwindigkeit von 3-4 Tropfen in der Minute, wobei der Wasserstoff in das Röhrchen in langsamerem Tempo eingeleitet wurde, als das bei der Hydrierung des *N*-Methyl-pyrrols der Fall war. Über festem Kali getrocknet und in der H-Atmosphäre über Natrium umdestilliert, siedete das Dehydrogenisationsprodukt bei $110-112^{\circ}$ und hatte das $n_D^{20} = 1.4853$, d. h. es war reines *N*-Methyl-pyrrol mit allen seinen Eigenschaften.

Die Dehydrogenisierung des *N*-Methyl-pyrrolidins war für uns von ganz besonderem Interesse, da Zelinsky und seine Mitarbeiter durch zahlreiche frühere Versuche bewiesen haben, daß isocyclische 5-gliedrige Ringe zur Dehydrogenisations-Katalyse nicht fähig sind. Dagegen erleidet nun die heterocyclische 5-gliedrige Verbindung, das *N*-Methyl-pyrrolidin, wie man sieht, analog dem Hexamethylen und allen anderen hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen, schon bei relativ niedriger Temperatur eine vollständige Dehydrogenisierung:



Das *N*-Methyl-pyrrolidin verhält sich mithin ebenso wie das Hexamethylen, bei welchem der Beginn der Dehydrogenisation bei 150° liegt.

Palladium erscheint somit als idealer Katalysator für *N*-Methyl-pyrrol und *N*-Methyl-pyrrolidin. Vielleicht verhalten sich diese Substanzen bei der Katalyse deshalb so, weil die *N*-substituierten Pyrrole viele mit dem Benzol gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen.

Vor kurzem zeigten Wibaut und Overhoff⁸⁾, daß Nicotin unter dem Einflusse von Platin bei $320-350^{\circ}$ eine vollständige Dehydrogenisierung des Pyrrolidin-Ringes in seinem bicyclischen System erleidet, wobei es in Nicotyrin übergeht. Sie konstatierten als die ersten, daß im Nicotin der heterocyclische Kern des *N*-Methyl-pyrrolidins dehydrogenisierbar ist. Wir fanden, daß auch das *N*-Methyl-pyrrolidin an und für sich über Palladium leicht dehydrogenisierbar ist, und zwar bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als dies beim Nicotin nach den genannten Forschern der Fall ist.

⁷⁾ vergl. Liebermann und Cybulsky, B. 28, 581 [1895].

⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1928, 735.