

lich Racembase ausfiel. Das beim Eindampfen der ätherischen Lösung erhaltene Produkt war fast reines *d*- oder *l*-Canadin und konnte durch Krystallisation aus wäßrigem Methylalkohol leicht völlig rein erhalten werden.

Hydro-hydrastinin.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden die in den Mutterlaugen der Nicht-phenol-Basen der Knollen von *Corydalis cava* nach der Abscheidung des *d*-Tetrahydro-palmatins und des Corydalins vorhandenen Basen aus ihrer ätherischen Lösung durch fraktioniertes Ausschütteln mit verd. Salzsäure in 5 Tle. zerlegt. Die Basen der ersten Fraktion, die am stärksten basisch waren, wurden in ein Destillationskölbchen gefüllt und bei 0.01 mm auf 160° erhitzt. Die übergehende Flüssigkeit wurde mehrfach bei niedriger Temperatur übergetrieben, durch Krystallisation des Pikrates aus wenig Methylalkohol gereinigt und die daraus zurückgewonnene Base neuerlich im Hochvakuum übergetrieben. Das Öl, das 0.05 g wog, erstarrte nun sehr rasch, schmolz bei 66° und gab nach dem Vermischen mit Hydro-hydrastinin, das durch Reduktion von Hydrastinin erhalten worden war, denselben Schmelzpunkt. Die Pikrate beider Verbindungen und auch das Gemisch derselben schmolz bei 175–176°. Die Analyse der freien Base spricht ebenfalls für das Vorliegen von Hydro-hydrastinin.

4.012 mg Subst.: 10.175 mg CO₂, 2.525 mg H₂O (Pregl).

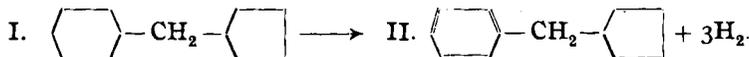
C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.07, H 6.86. Gef. C 69.17, H 7.04.

171. Maximilian Ehrenstein: Über die katalytische Dehydrierung cyclischer Basen (I. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. März 1931.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks interessierte mich die Frage, wie weit es möglich ist, durch katalytische Dehydrierungen Konstitutions-Beweise zu führen. Die katalytische Dehydrierung isocyclischer Verbindungen ist in erster Linie von Zelinsky studiert worden. Dieser Forscher fand, daß sich hexahydro-aromatische Verbindungen glatt zu den entsprechenden Benzol-Verbindungen dehydrieren lassen. Bei Cycloheptan und Cyclopentan gelingt diese Reaktion jedoch nicht. Zelinsky diskutierte vor einigen Jahren¹⁾ die Dehydrierung des Cyclohexyl(1)-methyl(3)-cyclopentans zu Diphenyl. Wie er jedoch ganz kürzlich²⁾ mitteilte, ist er damals einem Irrtum zum Opfer gefallen, indem sich das vermeintliche Cyclohexyl(1)-methyl(3)-cyclopentan als Dicyclohexyl herausstellte. Gleichzeitig²⁾ gelang ihm der Nachweis, daß Cyclohexyl-cyclopentyl-methan (I) bei der Dehydrogenisation in Phenyl-cyclopentyl-methan (II) übergeht:

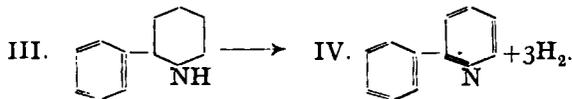


Es haben sich also bisher keine Anhaltspunkte dafür ergeben, daß der Cyclopentan-Ring bei der Dehydrierung unter Ringerweiterung in den Benzolring übergehen kann.

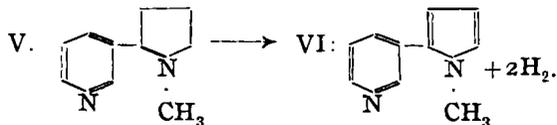
¹⁾ B. 58, 2755 [1925].

²⁾ B. 64, 184 [1931].

Wir verdanken ebenfalls in erster Linie Zelinsky die Dehydrierung des Piperidins zu Pyridin; hier erweist sich Palladium-Asbest als Katalysator wirksamer als Platin-Asbest. In der vorliegenden Arbeit konnte ich die Dehydrierung an einem substituierten Piperidin durchführen, nämlich am 2-Phenyl-piperidin (III); dieses läßt sich beim Leiten seiner Dämpfe über Platin-Asbest bei 320–330° glatt in 2-Phenyl-pyridin (IV) überführen:

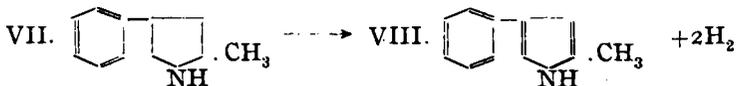


Interessant war es, das Verhalten des Pyrrolidins unter den Bedingungen der katalytischen Dehydrierung zu studieren. Wibaut³⁾ und Zelinsky⁴⁾ fanden fast gleichzeitig, daß sich Pyrrolidin zu Pyrrol dehydrieren läßt. Schon vorher war es Wibaut⁵⁾ gelungen, das Nicotin (V) durch Dehydrierung in Nicotylin (VI) überzuführen. Zelinsky⁶⁾ hatte daraufhin auch das *N*-Methyl-pyrrolidin in *N*-Methyl-pyrrol überführen können.



Dadurch ist bewiesen, daß sich das Pyrrolidin im Gegensatz zu dem isocyclischen Cyclopentan dehydrieren läßt. Außerdem ist bei der Dehydrierung des *N*-Methyl-pyrrolidins und des Nicotins sichergestellt, daß die Methylgruppe am Stickstoff haften bleibt, also keine Ringerweiterung zu einem Pyridinring stattfindet.

Es war nun interessant, zu prüfen, wie sich am Kohlenstoff methylierte Pyrrolidine verhalten würden. Als Beispiel wurde das 2-Methyl-4-phenyl-pyrrolidin (VII) gewählt. Es läßt sich ohne



Schwierigkeiten in das 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol (VIII) überführen, welches anscheinend noch nicht in der Literatur beschrieben ist.

Man kann hieraus wohl allgemein folgern, daß sowohl *N*-methylierte als auch *C*-methylierte Pyrrolidine bei der katalytischen Dehydrierung keine Ringerweiterung erleiden. Die Methode der katalytischen Dehydrierung ist also als Mittel zur Konstitutions-Bestimmung anwendbar, wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob ein Piperidinring oder ein methylierter Pyrrolidinring vorliegt. Im ersteren Falle werden drei, im letzteren zwei Mole Wasserstoff herausgespalten.

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1127 [1930].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 935 [1928].

⁴⁾ B. **64**, 101 [1931].

⁶⁾ B. **62**, 2589 [1929].

Beschreibung der Versuche.

Als Dehydrierungs-Apparatur diene eine Anordnung, welche der von Wibaut⁶⁾ bei der Dehydrierung des Nicotins angegebenen ähnlich war. Sie wurde zweckmäßig abgeändert. Da die Reaktions-Flüssigkeit infolge Überdrucks in der Apparatur oft am Zutropfen gehindert wird, wurde über die Zutropf-Vorrichtung ein Schlauchstück gezogen, welches am andern Ende durch ein Glasstück verschlossen war. Durch Drücken auf den Schlauch bei geöffnetem Hahn gelangt die Flüssigkeit in das Reaktionsrohr; bei der Verarbeitung größerer Mengen muß von Zeit zu Zeit der Glasstöpsel gelüftet werden. Die Zuleitung zu dem Meßgefäß für den abgespaltenen Wasserstoff wurde ebenfalls modifiziert. In der von Wibaut angegebenen Anordnung entweicht der Wasserstoff oft durch das Niveaugefäß. Dieser Mißstand läßt sich dadurch beseitigen, daß man durch einen doppelt durchbohrten Stopfen einerseits das Entbindungsrohr für den abgespaltenen Wasserstoff hindurchführt, andererseits ein Rohr, welches mit dem Niveaugefäß verbunden wird. Die Rohre ragen zweckmäßig verschieden weit in den Meßgasometer hinein.

Die Dehydrierung wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt. Vor dem Durchleiten des Wasserstoffs wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt. Nach Einstellen des elektrischen Ofens auf die gewünschte Temperatur läßt man die Substanz zutropfen; während der eigentlichen Versuchsdauer ist die Wasserstoff-Zufuhr unterbrochen. Nach beendetem Versuch wurde die Apparatur in einem langsamen Wasserstoff-Strome erkalten gelassen, der Wasserstoff dann vor dem Luft-Zutritt durch Stickstoff verdrängt.

Als Katalysator diene 33-proz. Platin-Asbest, welcher nach Loew-Zelinsky⁷⁾ dargestellt war. Für jeden Versuch verwendete ich wie Wibaut⁶⁾ 2 g Katalysator. Der entbundene Wasserstoff wurde nur roh gemessen.

Dehydrierung des 2-Phenyl-piperidins.

Die Darstellung des 2-Phenyl-piperidins erfolgte nach Gabriel⁸⁾, sie verlief in den einzelnen Etappen planmäßig. Es wurde schließlich die kristallisierte Hydrat-Verbindung der Base erhalten, welche mit Wasserdämpfen übergegangen war.

1.94 g dieses Hydrats wurden durch 2-tägiges Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium dehydratisiert. So wurde eine hellbraune Flüssigkeit erhalten, welche im Verlauf von 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. über den Platin-Asbest geleitet wurde; dabei wurde der Ofen auf einer Temperatur von 320–330^o gehalten. Es wurden 650 ccm Wasserstoff entbunden, gemessen bei 21^o (entspr. 604 ccm bei 0^o). So erhielt ich ein hellgelbes, flüssiges Destillat (1.41 g), welches nochmals innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. bei der gleichen Temperatur über frischen Platin-Asbest geleitet wurde. Die Wasserstoff-Entbindung betrug 80 ccm, gemessen bei 30^o (entspr. 72 ccm bei 0^o; umgerechnet auf 1.94 g: 99 ccm bei 0^o).

Abgespaltenener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 703 ccm bei 0^o,

„ „ (ber. für 3 Mol.) : 841 „ „ 0^o.

Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, diese Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers die Base destilliert. Sie stellt ein nahezu farbloses Öl dar, welches völlig konstant bei 141–143^o unter 20 mm siedet. Ausbeute 1.0 g. Bei größeren Versuchs-Ansätzen wird

⁷⁾ B. 57, 150 [1924].

⁸⁾ B. 41, 2010 [1908].

sich die Ausbeute günstiger gestalten lassen, weil dann die im Reaktionsrohr zurückbleibenden Spuren kaum ins Gewicht fallen.

4.507 mg Subst.: 13.990 mg CO₂, 2.38 mg H₂O. — 2.997 mg Subst.: 0.235 ccm N (21°, 751 mm)⁹⁾.

C₁₁H₉N. Ber. C 85.12, H 5.85, N 9.03. Gef. C 84.66, H 5.91, N 9.00.

Zur Charakterisierung wurde das Pikrat dargestellt: Die alkohol. Lösung des Dehydrierungsproduktes gab mit einer gesättigt-alkohol. Pikrinsäure-Lösung sofort eine krystalline Fällung. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 176—177.5°. Das Pikrat des bereits in der Literatur¹⁰⁾ beschriebenen α -Phenylpyridins soll bei 175° schmelzen.

Dehydrierung des 2-Methyl-4-phenyl-pyrrolidins.

Die Darstellung der Ausgangssubstanz erfolgte nach Kohler¹¹⁾. 1.5 g Substanz wurden im Verlauf von 1¹/₄ Stdn. bei einer Ofen-Temperatur von 320—330° über den Katalysator geleitet. Dabei fand lebhafte Entbindung von Wasserstoff statt (295 ccm gemessen bei 20°, entspr. 275 ccm bei 0°). Es wurden 1.32 g eines goldgelben, etwas fluoreszierenden Destillats erhalten. Dieses wurde nochmals im Verlauf von 1¹/₂ Stdn. bei einer Temperatur von 325° über frischen Katalysator geleitet. Dabei wurden noch 75 ccm Wasserstoff (20°) entbunden (entspr. 70 ccm bei 0°; bezogen auf 1.5 g Substanz: 79 ccm bei 0°).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen) : 354 ccm bei 0°,

„ „ (ber. für 2 Mol.) : 491 „ „ 0°.

Das grünliche, etwas viscoses Destillat (1.11 g) zeigte eine geringe Trübung. Die stark fluoreszierende Lösung in Äther wurde einige Stunden mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nach Verjagen des Äthers siedete der größte Teil konstant bei 175° unter 25 mm¹²⁾. Es wurde eine gelblich-grüne, etwas viscoses Flüssigkeit erhalten, die sich im zugeschmolzenen Rohr im Laufe der Zeit dunkler färbte. Im Nachlauf ist anscheinend ein krystallisiertes Nebenprodukt enthalten.

5.312 mg Subst.: 16.325 mg CO₂, 3.54 mg H₂O. — 3.544 mg Subst.: 0.275 ccm N (24°, 757 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.02, H 7.06, N 8.92. Gef. C 83.80, H 7.46, N 8.88.

⁹⁾ Die Analysen wurden ausgeführt von Hrn. Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf. ¹⁰⁾ vergl. z. B. Ziegler u. Zeiser, B. **63**, 1851 [1930].

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2144 ff. [1923].

¹²⁾ Infolge starken Schäumens mußte mit freier Flamme destilliert werden; möglicherweise ist aus diesem Grunde der beobachtete Siedepunkt ein wenig zu hoch.