

163. Otto Diels und Richard Rhodius: Über Reduktionen mit Natriumamylat.

[Aus dem Chemischen Institut der Königl. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. März 1909.)

Bei der Untersuchung des Cholesterins¹⁾ wurde beobachtet, daß dieses durch Behandlung mit Natrium und Amylalkohol in dasselbe Produkt übergeht, welches bei der Einwirkung einer amylnalkoholischen Lösung von Natriumamylat entsteht. Da sich indessen beim Cholesterin die Frage nicht entscheiden läßt, ob in beiden Fällen eine Reduktion oder eine unter der Wirkung des Natriumamylats vor sich gehende Umlagerung stattfindet, so wurde an einigen einfachen Beispielen geprüft, ob eine Lösung von Natriumamylat energische Reduktionswirkungen auszuüben vermag²⁾.

Bereits die zahlreichen Beobachtungen Guerbets³⁾ lassen vermuten, daß diese Frage in bejahendem Sinne zu entscheiden ist. Guerbet hat gezeigt, daß beim Kochen einer Natriumamylatlösung eine lange Zeit anhaltende Entwicklung von Wasserstoff vor sich geht, und wir können diese Angabe aus eigener Erfahrung bestätigen. Als Äquivalent für den abgespaltenen Wasserstoff findet man bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts eine recht erhebliche Menge von Isovaleriansäure und noch andere Verbindungen. Es soll heute nicht unsere Aufgabe sein, dem Mechanismus dieser eigentümlichen Reaktion nachzuspüren, um so weniger, als bereits Guerbet eine Aufklärung dafür gegeben hat, die nicht unwahrscheinlich ist.

Unsere Reduktionsversuche mit Natriumamylat beziehen sich zunächst auf einige Substanzen, die keinen Sauerstoff enthalten oder bei denen sich die Reduktion nicht an der sauerstoffhaltigen Gruppe abspielt. Es wurden gewählt: Benzal-anilin, $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$, Azobenzol, $C_6H_5.N:N.C_6H_5$ und Zimtsäure, $C_6H_5.CH:CH.COOH$. In allen drei Fällen verläuft die Reduktion recht glatt; Benzalanilin geht in guter Ausbeute in Benzyl-anilin über.

Azobenzol ist bereits nach einigen Minuten völlig reduziert; das Hauptprodukt ist unter diesen Bedingungen Hydrazobenzol. Außer-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 884 [1906]; **40**, 2637 [1907] (A. Windaus).

²⁾ Daß auch Natriummethylat und -äthylat bisweilen für Reduktionen benutzt werden können, ist allgemein bekannt. Es handelt sich aber hierbei nicht um eigentliche Hydrierungen. In der vorliegenden Mitteilung soll dagegen gerade gezeigt werden, daß eine Lösung von Amylat genau so gut als hydrierendes Agens verwendet werden kann wie Natrium und Amylalkohol.

³⁾ Compt. rend. **128**, 511, 1002 [1899].

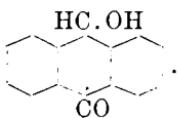
dem aber findet sich noch eine stark basische Verbindung vor, die, wie die Untersuchung gezeigt hat, identisch mit Isoamyl-anilin ist:



Man wird die Entstehung dieses letzteren Produkts so deuten dürfen, daß der durch die reduzierende Wirkung des Amylats intermediär gebildete Isovaleraldehyd sich mit dem bei der weiteren Reduktion des Hydrazobenzols entstehenden Anilin zu einer Schiff-schen Base kondensiert, die dann ganz analog wie Benzalanilin hydriert wird.

Bei lange fortgesetzter Reduktion erhält man überhaupt nur Isoamylanilin als Reduktionsprodukt. Auch die Zimtsäure wird leicht und sehr glatt reduziert unter Bildung von Hydrozimtsäure.

Nicht minder rasch verläuft die Reduktion bei sauerstoffhaltigen Körpern, wie Indigo, Anthrachinon und Benzophenon. Indigo geht fast augenblicklich in ein gelbes Produkt über, das an der Luft schnell Indigo zurückbildet. Auch Anthrachinon wird sofort verändert. Es entsteht eine Substanz, die gleichfalls an der Luft wieder Sauerstoff absorbiert und sich in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt. Sie ist zweifellos identisch mit dem zuerst von Graebe und Liebermann¹⁾ beobachteten Oxanthranol:



Endlich führt die Reduktion des Benzophenons ohne Schwierigkeit zum Benzhydrol.

Man darf nach diesen Ergebnissen nicht daran zweifeln, daß eine Lösung von Natriumamylat als energisches Reduktionsmittel verwendet werden kann. Wir wagen vorläufig nicht zu entscheiden, ob man in allen Fällen die bisher übliche Reduktionsmethode mit Natrium und Amylalkohol durch dieses Verfahren ersetzen kann, halten es aber nach den bisherigen Erfahrungen nicht für ausgeschlossen.

Es ist bekannt, daß man häufig mit Natrium und Amylalkohol Reduktionseffekte erzielt, die mit Äthylalkohol ausbleiben. Man hat dies wohl in der Regel auf die höhere Versuchstemperatur bei Verwendung von Amylalkohol zurückgeführt. Nach den Resultaten der vorliegenden Untersuchung schien es uns indessen nicht überflüssig, diese Vermutung auch experimentell zu prüfen. Wir haben zu diesem Zweck verschiedene Reduktionsversuche mit Natriumäthylat im Ein-

¹⁾ Ann. d. Chem. 160, 127 [1871].

schlüßrohr bei etwa $140-150^\circ$ angestellt, also bei der Temperatur einer siedenden Amylatlösung.

Allein eine Reduktionswirkung hat sich in keinem der untersuchten Fälle gezeigt. Andererseits läßt sich die Reduktion des Benzophenons zum Benzhydrol mit Natriumamylat bereits bei etwa 90° durchführen. Hiernach scheint uns die alte Anschauung von den Ursachen der günstigen Reduktionswirkung eines Gemisches von Natrium und Amylalkohol unrichtig zu sein.

Nicht die höhere Temperatur wird im wesentlichen diesen Reduktionsverlauf günstig beeinflussen, sondern es dürfte sich um eine andere Art der Wasserstoffübertragung handeln, wie sie durch die eigenartige und bei Gegenwart eines reduzierbaren Stoffes leicht und glatt verlaufende Zersetzung des Natriumamylats verursacht wird.

Über weitere Beobachtungen, die bei diesen Reaktionen gemacht worden sind, soll demnächst berichtet werden, und wir bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit reservieren zu wollen.

Reduktion von Benzal-anilin.

Zu einer lebhaft siedenden Lösung von 35 g Natrium in 350 ccm Amylalkohol¹⁾ (Sdp. 129—132°) fügt man eine heiße Auflösung von 15 g Benzalanilin in 50 ccm Amylalkohol hinzu. Man beobachtet hierbei ein lebhaftes Aufwallen und Aufperlen des Reaktionsgemisches und anschließend daran eine noch etwa eine halbe Stunde anhaltende Gasentwicklung.

Nach 18-stündigem Erhitzen wird das Amylat noch heiß vorsichtig mit Wasser zersetzt, die amyalkoholische Schicht abgehoben, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die von 250—310° übergehende Fraktion wird mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure versetzt, wobei alsbald das Hydrochlorid des Benzyl-aniliins in reichlicher Menge auskristallisiert. Die daraus durch Alkali abgeschiedene freie Base wurde durch den Schmelz- und Siedepunkt (31° resp. 305°) als reines Benzylanilin identifiziert. Die Ausbeute beträgt etwa 11 g.

Ein Versuch, Benzalanilin unter ähnlichen Bedingungen durch Natriumäthylat zu reduzieren, ergab ein völlig negatives Resultat.

Reduktion von Azobenzol.

1. Versuchsdauer 5 Minuten. 60 g Natrium werden in 600 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und alsdann 25 g Azobenzol in 50 ccm Amylalkohol hinzugefügt. Unter lebhafter Gasentwicklung

¹⁾ Die angegebene Menge Metall bedarf zu ihrer Lösung etwa 3 Stdn.

wird die tiefrote Flüssigkeit bereits in etwa 5 Minuten entfärbt. Die Reaktionsflüssigkeit wird hierauf sofort durch Wasser zersetzt, die amylalkoholische Schicht getrocknet und im Vakuum die Hauptmenge des Amylalkohols abdestilliert. Aus dem Rückstand lassen sich isolieren: 14 g Hydrazobenzol (Schmp. 130°), 3 g Azobenzol, ferner etwa 2 g einer stark basischen Substanz, die mit Isoamyl-anilin identisch ist, und von der eingehender im nächsten Versuch berichtet wird. Endlich gelingt es ohne Schwierigkeit, auch die Anwesenheit kleiner Mengen von Anilin nachzuweisen.

2. Versuchsdauer 19 Std. Wird der gleiche Versuch mit denselben Mengenverhältnissen angestellt, aber die Versuchszeit auf 19 Std. ausgedehnt, so sind die Ergebnisse wesentlich andere. Es läßt sich weder Azo- noch Hydrazobenzol beobachten, dagegen erhält man eine reichliche Quantität (17 g) des bei kurzem Reduzieren nur in sehr geringen Mengen entstehenden Isoamyl-anilins, dessen Siedepunkt entsprechend den Angaben von Spady¹⁾ bei 246—247° beobachtet wurde. Zur sicherer Identifizierung wurde die Analyse durchgeführt.

0.1587 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.1521 g H₂O — 0.1972 g Sbst.: 14.5 ccm N (18°, 764 mm).

C₁₁H₁₇N. Ber. C 80.98, H 10.4, N 8.6.
Gef. » 80.40, » 10.7, » 8.5.

Auch die zur weiteren Charakterisierung dargestellten Salze erwiesen sich als identisch mit den in der Literatur bereits beschriebenen.

Reduktion von Zimtsäure.

12 g Zimtsäure werden in eine Lösung von 30 g Natrium in 300 ccm Amylalkohol eingetragen. Das hierbei zunächst in dicken Massen abgeschiedene Natriumsalz der Zimtsäure geht beim längeren Kochen so gut wie völlig in Lösung. Nach 20 Std. wird der Versuch unterbrochen, das Reaktionsgemisch mit Wasser vorsichtig zersetzt und die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet, verdampft und der Rückstand destilliert. Zwischen 175—185° geht die Hydrozimtsäure über. Sie wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt und schmilzt dann bei 48°.

Um zu untersuchen, ob Zimtsäure auch durch Natriumäthylat reduziert werden kann, haben wir 2 g Zimtsäure mit einer Lösung von 5 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol 3 Std. lang im Einschluß-

¹⁾ Diese Berichte 18, 3376 [1885].

rohr auf 150° erhitzt. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches ließen sich indessen gegen 90% unveränderte Zimtsäure, aber keine Hydrozimtsäure isolieren.

Reduktion von Benzophenon.

10 g Benzophenon werden mit einer Natriumamylatlösung (aus 30 g Natrium und 300 ccm Amylalkohol) eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wird dann in der beschriebenen Weise verarbeitet und die amyalkoholische Lösung fraktioniert destilliert. Der bei 240° verbleibende Rückstand erstarrt beim Abkühlen krystallinisch und besteht aus fast reinem Benzhydrol. Zur völligen Reinigung wurde es aus Petroläther umkrystallisiert und schmolz dann bei 68°. Die Ausbeute beträgt 8—9 g.

Zur Identifizierung des Benzhydrols wurde dieses in das bei 41—42° schmelzende Acetat verwandelt.

Bei diesem glatt verlaufenden Reduktionsprozeß wurde der Versuch gemacht, die Reaktion bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur, nämlich etwa 90°, durchzuführen. Es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen die Umwandlung von Benzophenon in Benzhydrol zwar langsamer verläuft, im übrigen aber gleichfalls recht glatt vorstatten geht.

Reduktion von Indigo.

Wird Indigo unter ganz analogen Bedingungen, wie mehrfach beschrieben, mit Natriumamylatlösung behandelt, so geht die Farbe der Lösung nach wenigen Augenblicken in ein Orange über, während sich gleichzeitig ein gelbes Produkt abscheidet. Auch dieses ist zweifellos durch einen Reduktionsvorgang entstanden, denn an der Luft zieht es gierig Sauerstoff an und geht wieder in Indigo über.

Reduktion von Anthrachinon.

Trägt man Anthrachinon in eine siedende Natriumamylatlösung ein, so färbt es sich zunächst tief grün, geht aber alsbald mit intensiv purpurroter Farbe in Lösung. Wird die letztere in der üblichen Weise vorsichtig mit Wasser vermischt, so färbt sich die wäßrig-alkalische Lösung zunächst ebenfalls tiefrot, allein sie zersetzt sich rasch an der Luft unter Rückbildung von Anthrachinon. Diese und die sonstigen Eigenschaften des Reduktionsprodukts deuten darauf hin, daß es sich um Oxanthranol handelt.