

THEODOR SEVERIN und MANFRED ADAM

## Umsetzung von Nitroaromaten mit Natriumborhydrid, II<sup>1)</sup>

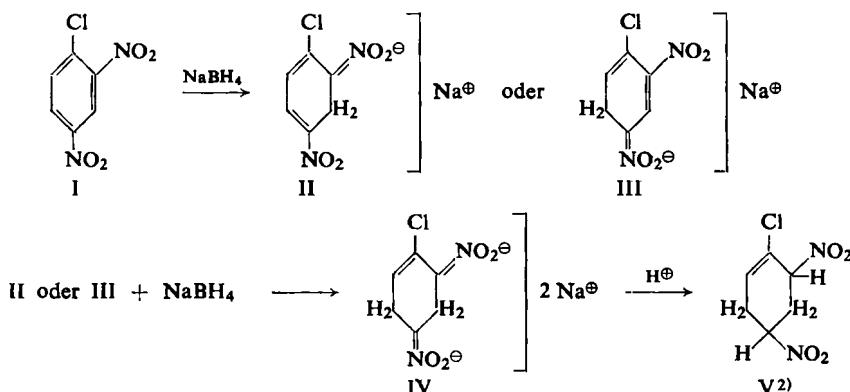
Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie  
der Universität Marburg

(Eingegangen am 25. Juli 1962)

1-Chlor-2,4-dinitro-benzol lässt sich mit Natriumborhydrid zu 1-Chlor-2,4-dinitro-cyclohexen-(6) reduzieren. Analog reagieren andere 1-subst. 2,4-Dinitrobenzolderivate. Aus Pikrinsäure wurde 1,3,5-Trinitro-pentan erhalten.

Kürzlich berichteten TH. SEVERIN und R. SCHMITZ<sup>1)</sup> über die Umsetzung einiger Polynitroaromaten mit Natriumborhydrid. Dabei reduzierte das komplexe Hydrid nicht die Nitrogruppen, sondern den aromatischen Kern. So wurde z. B. aus 1,3,5-Trinitrobenzol 1,3,5-Trinitrocyclohexan erhalten, aus 1,8-Dinitro-naphthalin ein Dihydro-1,8-dinitro-naphthalin, 3,5-Dinitro-benzoësäure ergab 3-*aci*-Nitro-5-nitro-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1). Die analogen Reaktionen einiger Dinitrobenzolderivate wird im folgenden beschrieben.

Bei der Umsetzung von 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol (I) mit Natriumborhydrid entsteht rasch eine nicht isolierte, tief blaue Verbindung der vermutlichen Struktur II oder III, die in polaren Lösungsmitteln mit überschüssigem Natriumborhydrid innerhalb einiger Minuten zum farblosen Salz IV weiterreagiert; Weinsäure setzt aus IV 1-Chlor-2,4-dinitro-cyclohexen-(6) (V) frei.



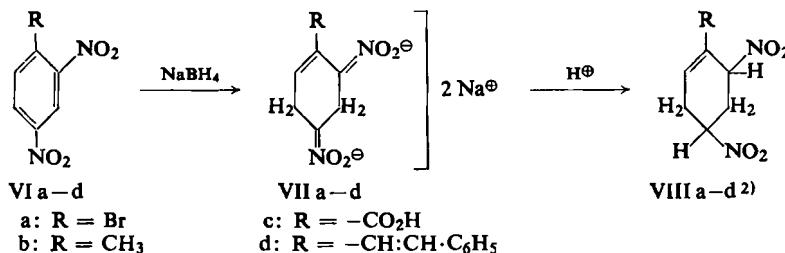
Die Konstitution V und damit auch die der Salze II und III ergibt sich aus der Elementaranalyse, den Spektren und chemischen Reaktionen. Das mit wäßrig-alkoholischer Natriumhydroxydlösung aus V wieder erhältliche Salz IV lässt sich mit Kaliumpermanganat bei 0° zu 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol zurückoxydieren. Das UV-Spektrum von V zeigt den für aliphatische Nitroverbindungen typischen Verlauf: neben einer schwachen Vorbande bei 290 m $\mu$ . ( $\log \epsilon = 2.61$ ) erfolgt stärkere Licht-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: TH. SEVERIN und R. SCHMITZ, Chem. Ber. 95, 1417 [1962].

<sup>2)</sup> Über die räumliche Anordnung der Nitrogruppen soll mit der wiedergegebenen Formel noch keine Aussage gemacht werden.

absorption erst unterhalb von etwa  $235 \text{ m}\mu$  ( $\lambda_{\max}$  unterhalb  $205 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.12$  bei  $205 \text{ m}\mu$  in Methanol). Befände sich die Doppelbindung des Ringes in Konjugation zu einer der Nitrogruppen, so wäre ein Absorptionsmaximum bei etwa  $235$  bis  $260 \text{ m}\mu$  zu erwarten. Allerdings läßt sich das Vorhandensein eines Isomerengemisches so nicht ausschließen. Die Reaktionsträgheit des Halogens gegenüber heißer alkoholischer Silbernitratlösung zeigt jedoch, daß sich das Chlor an der Doppelbindung und nicht in Allylstellung befindet. Der Übergang des Chlordinitrobenzols in eine hydroaromatische Nitroverbindung wird auch im IR-Spektrum durch eine Verschiebung der Nitrogruppenfrequenz bei  $1640/\text{cm}$  nach größeren Wellenzahlen und durch das Auftreten von CH-Valenzschwingungen gesättigter  $\text{CH}_2$ -Gruppen wenig unterhalb von  $3000/\text{cm}$  deutlich.

Wie Dinitrochlorbenzol lassen sich auch andere 1-substituierte 2,4-Dinitro-benzol-derivate mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden Dinitrocyclohexenen reduzieren:



Die angenommenen Konstitutionen ergeben sich ähnlich wie für die Substanzen II–V aus den Spektren. Auch bei den Verbindungen VIII a–d spricht die UV-Absorption gegen eine zur Nitrogruppe konjugierte Doppelbindung. Beim Tetrahydrodinitrostilben VIII d ( $\lambda_{\max} = 284 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.56$  in Methanol) wurden phenylsubstituierte Diene und das schon längerwellig absorbierende  $\beta$ -Nitrostyrol ( $\lambda_{\max} = 315 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.2$  in Äthanol) zum Vergleich herangezogen<sup>3)</sup>. Die weitere Zuordnung erfolgte in Analogie zum Chlordinitrocyclohexen bzw. auf Grund der Reaktionsträgheit des Bromsubstituenten in VIII a gegenüber Silbernitrat. Über die Lage der Doppelbindung bzw. die mögliche Bildung von Isomerengemischen müssen jedoch noch genauere Untersuchungen erfolgen.

Die aus den Nitroaromaten mit Natriumborhydrid in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Salze VII sind in Wasser leicht lösliche, mit Alkohol fällbare Substanzen. Sie werden

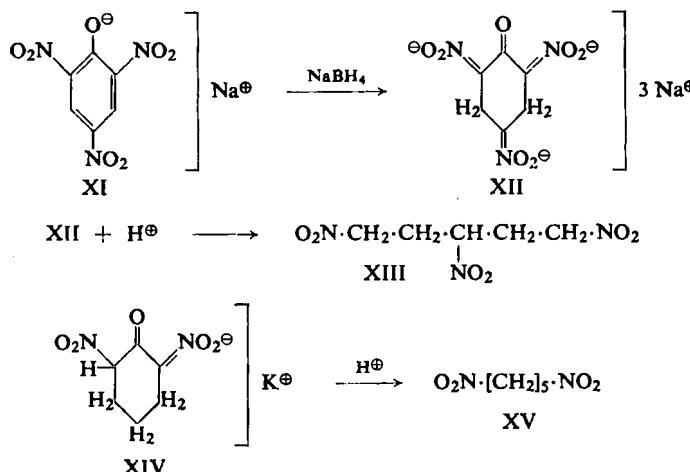


durch Wärme oder überschüssige Lauge zersetzt. Die aus dem unsubstituierten *m*-Dinitrobenzol dargestellte Stammverbindung der Reihe (IX) wurde bereits in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> erwähnt.

<sup>3)</sup> H. E. UNGNADE, Organic Electronic Spectral Data, Vol I und II, Interscience Publishers, Inc., New York 1960.

Eine Bestätigung der Konstitution IX ergibt sich aus einem Vergleich seines UV-Spektrums mit dem des von H. SHECHTER und J. W. SHEPHERD<sup>4)</sup> aus 2-Methyl-3-nitro-propen-(1) erhaltenen Salzes X. Das längstwellige Absorptionsmaximum beider Verbindungen liegt bei 280 m $\mu$  (für IX: log  $\epsilon$  = 3.96 in Wasser, für X: log  $\epsilon$  = 4.03 in Äthanol). Die Darstellung reinen Dinitrocyclohexens durch Umsetzung von IX mit Säuren bereitet noch Schwierigkeiten. Die dabei auftretenden Nebenreaktionen sind noch unklar.

Die in diesem Zusammenhang ebenfalls untersuchte Pikrinsäure zeigt ein etwas abweichendes Verhalten. Mit Natriumborhydrid entsteht zunächst das schon in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebene, recht stabile Salz XII, das mit Säuren



Ringspaltung unter Bildung von 1,3,5-Trinitro-pentan (XIII) erfährt. Über eine ähnliche Reaktion berichteten kürzlich H. FEUER und R. S. ANDERSON<sup>5)</sup>, die aus dem Salz des  $\alpha,\alpha'$ -Dinitro-cyclohexanons (XIV) mit Säuren 1,3-Dinitro-pentan (XV) erhielten.

Die Literatur verzeichnet für Umsetzungen aromatischer Nitroverbindungen mit Natriumborhydrid nur Reduktion der Nitrogruppe, keine Kernreduktion. So erhielt man aus Nitrobenzol unter recht drastischen Bedingungen Azoxybenzol<sup>6)</sup>. Kürzlich beschrieben T. NEILSON, H. C. S. WOOD und A. G. WYLIE<sup>7)</sup> eine Methode zur Darstellung aromatischer Amine aus den Nitroverbindungen durch Reduktion mit Natriumborhydrid und einem Palladium-Kohle-Katalysator. Zu ähnlichen Ergebnissen, wenn auch schlechteren Ausbeuten, waren vorher A. VLČEK und A. RUSINA<sup>8)</sup> durch Anwendung eines Kobalt-Komplexes als Katalysator gelangt.

Über die Darstellung von Derivaten des *m*-Dinitrocyclohexans bzw. -hexens ist bisher nur wenig bekannt geworden. Die Stammverbindung der Reihe, das 1,3-Dinitro-cyclohexan, erhielt A. T. NIELSEN erst 1962 erstmalig in allerdings nur 5-proz. Ausbeute in mehreren Reak-

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **76**, 3617 [1954].

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **83**, 2960 [1961].

<sup>6)</sup> C. E. WEILL und G. S. PANSON, J. org. Chemistry **21**, 803 [1956].

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] **1962**, 371.

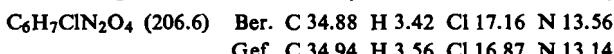
<sup>8)</sup> Proc. chem. Soc. **1961**, 161.

tionsschritten durch Umsetzung von 1,5-Dinitro-pentan mit Formaldehyd<sup>9)</sup>. Die beschriebene Kernreduktion von Nitroaromaten dürfte daher in präparativer Hinsicht von Interesse sein.

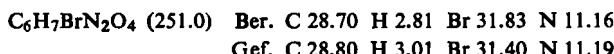
Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1-Chlor-2,4-dinitro-cyclohexen-(6) (V):* Einer Lösung von 6.0 g *1-Chlor-2,4-dinitro-benzol* (I) in einem Gemisch von 20 ccm Tetrahydrofuran (THF) und 80 ccm Formamid werden unter Kühlung mit Eiswasser nach und nach 4.0 g *Natriumborhydrid* zugesetzt. Sobald die Lösung hellgelb geworden ist, verdünnt man mit 400 ccm Wasser, säuert mit 80 ccm 10-proz. Weinsäurelösung an und schüttelt mit Methylenechlorid aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das so erhaltene Öl kristallisiert, mit sehr wenig Methanol versetzt, bei längerem Stehenlassen im Eisschrank. Man kann es auch durch Filtration der Methylenchloridlösung über neutrales Aluminiumoxyd oder durch Vakuumdestillation bei 80°/0.1 Torr reinigen. Die Rohausb. beträgt etwa 53 % d. Th. Aus Äthanol oder Isopropylalkohol erhält man farblose, bei 59° schmelzende Kristalle.  $\lambda_{\max}$  unterhalb von 205 m $\mu$ , log ε = 4.12 bei 205 m $\mu$  in Methanol.



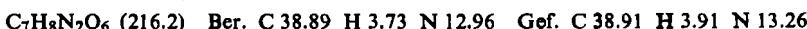
*1-Brom-2,4-dinitro-cyclohexen-(6) (VIIIa):* Wie für die Chlorverbindung vorstehend beschrieben, werden 3.0 g *1-Brom-2,4-dinitro-benzol* (VIa) in 10 ccm THF und 30 ccm Formamid mit 2.0 g *Natriumborhydrid* umgesetzt. Gegen Ende der Reduktion fügt man jedoch noch 20 ccm Methanol hinzu. Das durch Eindampfen des Methylenchloridextraktes erhaltene Öl wird durch Vakuumdestillation bei 90°/0.1 Torr gereinigt, wobei es in der Vorlage kristallisiert. Rohausb. 45 % d. Th. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 75°.  $\lambda_{\max}$  unterhalb von 205 m $\mu$ , log ε = 4.12 bei 205 m $\mu$  in Methanol.



*1-Methyl-2,4-dinitro-cyclohexen-(6) (VIIIb):* wird wie vorstehend durch Reduktion von 4.0 g *2,4-Dinitro-toluol* (VIb) in 10 ccm THF, 40 ccm Formamid und 10 ccm Methanol mit 4.0 g *Natriumborhydrid* bereitet. Das erhaltene Öl wird bei 75°/0.1 Torr destilliert.  $\lambda_{\max}$  unterhalb von 205 m $\mu$ , log ε = 4.27 bei 205 m $\mu$  in Methanol.



*3,5-Dinitro-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2) (VIIIc):* Zu einer Lösung von 5.0 g *2,4-Dinitrobenzoësäure* (VIc) und 2 g Natriumhydrogencarbonat in 70 ccm Wasser gibt man zunächst bei Raumtemperatur, dann unter Eiskühlung nach und nach 6.0 g *Natriumborhydrid*. In etwa 10 Min. ist die Reduktion beendet. Man säuert mit Weinsäure an und schüttelt mit Äther aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und mit Aktivkohle durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers i. Vak. erhält man rotbraune Kristalle (evtl. nach Zugabe einiger Tropfen Isopropylalkohol). Reinigung kann durch Fällung mit Ligroin aus Methylenchloridlösung erfolgen. Schließlich kristallisiert man aus wenig Methylenchlorid. Ausb. 26 % d. Th., Schmp. 153°.  $\lambda_{\max}$  unterhalb von 205 m $\mu$ , log ε = 4.27 bei 205 m $\mu$  in Methanol.



<sup>9)</sup> J. org. Chemistry 27, 1993, 2001 [1962].

**2.3.4.5-Tetrahydro-2,4-dinitro-stilben (VIIId):** Einer Lösung von 6.0 g **2,4-Dinitro-stilben** (VIId) in 90 ccm THF, 20 ccm Formamid und 120 ccm Methanol werden unter Kühlung mit Eiswasser nach und nach 7.0 g **Natriumborhydrid** zugesetzt. Nach beendeter Reduktion versetzt man mit 200 ccm Wasser, 100 ccm Methylenchlorid und 140 ccm 10-proz. **Weinsäurelösung**. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt bei Zugabe von 20 ccm Äther. Aus Eisessig kristallisieren 22% d. Th. mit Schmp. 135°.  $\lambda_{\max} = 284 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.56$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  (274.3) Ber. C 61.30 H 5.15 N 11.22 Gef. C 61.42 H 5.32 N 10.97

**1.3.5-Trinitro-pentan (XIII):** Zu einer Lösung von 4.0 g **Pikrinsäure** und 1.5 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser gibt man zunächst bei 20°, dann unter Kühlung mit Eiswasser nach und nach 2.8 g **Natriumborhydrid** in 15 ccm Wasser. Das sofort danach mit Methanol ausgefällte Reaktionsprodukt wird wieder in 40 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Eisessig versetzt. Nach 3 stdg. Belassen bei 0° hat sich ein Öl abgeschieden, das mit Methylenchlorid aufgenommen, mehrfach mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet wird. Diese Lösung filtriert man über eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd und wäscht mit Methylenchlorid nach. Durch Eindampfen i. Vak. erhält man ein in der Kälte kristallisierendes Öl, das aus Methanol 36% farblose Kristalle vom Schmp. 28° liefert.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$  (207.1) Ber. C 28.99 H 4.38 N 20.29 Gef. C 28.77 H 4.62 N 20.51

**Oxydation von 1-Chlor-2,4-dinitro-cyclohexen-(6) (V):** 1.0 g V werden, in Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 400 mg Natriumhydroxyd versetzt. Danach verdünnt man mit der 10fachen Menge Wasser und gibt bei 0° **Kaliumpermanganat** im Überschuß hinzu. Das entstandene **1-Chlor-2,4-dinitro-benzol** (I) kann mit Methylenchlorid extrahiert und durch Kristallisation aus Äthanol/Wasser rein erhalten werden. Ausb. 40% d. Th.