

THEODOR SEVERIN, REINOLD SCHMITZ und HANS-LUDWIG TEMME

Umsetzung von Nitroaromaten mit Natriumborhydrid, III¹⁾

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg

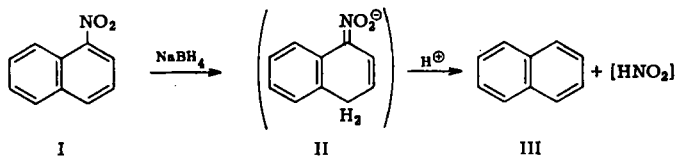
(Eingegangen am 4. April 1963)

1,8-Dinitro-naphthalin (IV) läßt sich mit Natriumborhydrid über die 1,4-Dihydroverbindung (V) zu 1-Nitro-naphthalin (I) umsetzen. Aus 2,4-Dinitro-1-hydroxy-naphthalin (VIII) und Natriumborhydrid entsteht je nach den Bedingungen 2,4-Dinitro-1-hydroxy-3,4-dihydro-naphthalin (XII) oder 2-Nitro-1-hydroxy-naphthalin (X). VIII reagiert mit Lithiumborhydrid zu 1,3-Dinitro-naphthalin.

Nach Untersuchungen von H. J. SHINE und H. E. MALLORY²⁾ lassen sich *m*- und *p*-Halogen-nitrobenzole sowie *p*-Nitro-benzoesäure und *m*-Nitro-phenetol mit Natriumborhydrid in Äthanol zu den entsprechenden Azoxyverbindungen reduzieren. Das unsubstituierte Nitrobenzol war schon früher unter ähnlichen Bedingungen zu Azoxybenzol umgesetzt worden³⁾. Bei dem Versuch, aus 1-Nitro-naphthalin (I) durch Einwirkung von Natriumborhydrid Azonaphthalin darzustellen, erhielten H. J. SHINE und M. TSAI⁴⁾ nicht die gewünschte Substanz, sondern neben 1-Amino-naphthalin nur in geringer Menge Naphthalin (III), das nicht als Verunreinigung im Ausgangsmaterial vorhanden gewesen war. Der Verlauf dieser überraschenden Umsetzung ist nach den genannten Autoren noch ungeklärt. Als Möglichkeit diskutieren sie lediglich einen Angriff des komplexen Hydridions an der C—N-Bindung von I. Bei Wiederholung der Versuche von SHINE und TSAI kamen wir zu dem gleichen Ergebnis. Daneben erhielten wir eine weitere Substanz der Zusammensetzung C₂₀H₁₂N₂, wahrscheinlich ein Benzo-naphthocinnolin oder Dibenzophenazin, das noch näher untersucht werden muß.

Vor einiger Zeit gelang es uns, eine Reihe von Polynitroaromaten durch Umsetzung mit Natriumborhydrid unter Erhaltung der Nitrogruppen im aromatischen Kern zu hydrieren¹⁾. Bei verschiedenen substituierten *m*-Dinitro-benzolen erwies sich der Kern gegenüber einem Hydridangriff bereits so weit aktiviert, daß die Bildung von Azoxyverbindungen zurücktrat und Dinitrocyclohexene erhalten wurden. Ähnlich hatten wir aus dem sehr reaktionsfähigen 9-Nitro-anthracen 9-Nitro-9,10-dihydro-anthracen (XVIII) erhalten. XVIII spaltet sehr leicht schon beim Umkristallisieren aus polaren Lösungsmitteln salpetrige Säure ab unter Bildung von Anthracen.

Diese Ergebnisse legten nahe, auch die Bildung von III aus I über eine Kernhydrierung zu formulieren:



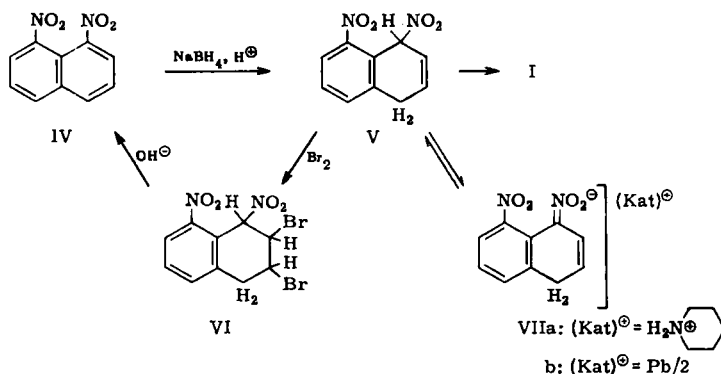
1) II. Mittel.: TH. SEVERIN und M. ADAM, Chem. Ber. 96, 448 [1963].

2) J. org. Chemistry 27, 2390 [1962].

3) C. E. WEILL und G. S. PANSON, J. org. Chemistry 21, 803 [1956].

4) J. org. Chemistry 23, 1592 [1958].

Wir haben daher weitere Untersuchungen in der Naphthalinreihe angestellt. Bereits früher hatten wir aus 1.8-Dinitro-naphthalin (IV) mit Natriumborhydrid 1.8-Dinitro-1.4-dihydro-naphthalin (V) erhalten⁵⁾. Die weitere Untersuchung zeigte, daß V leicht salpetrige Säure abspaltet. Schon durch wiederholtes Sublimieren erhält man I in 53-proz. Ausbeute.



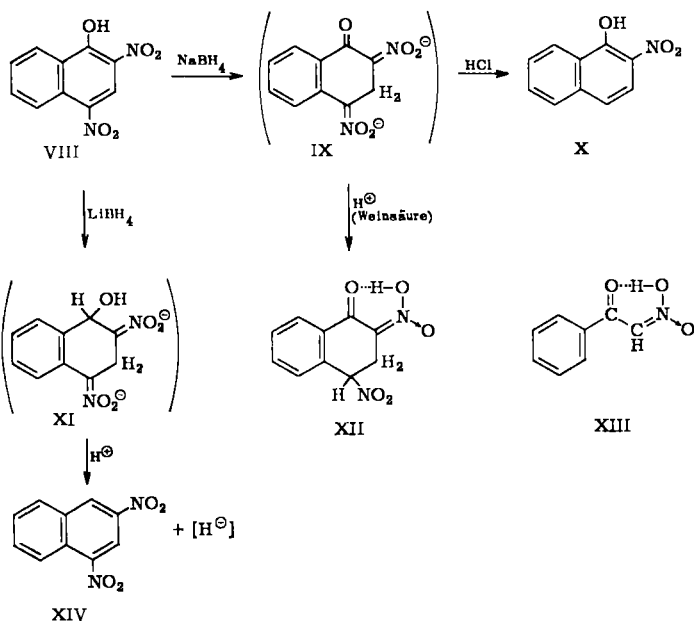
Auch Destillation der wäßrig-alkalischen Lösung von V oder Sublimation des aus V mit Piperidin entstehenden roten Salzes VIIa ergibt I. Wahrscheinlich nimmt auch bei der Zersetzung der Salze das Anion von VII zunächst ein Proton aus dem Wasser bzw. Piperidinium-Kation auf unter Bildung von V, denn beim Erhitzen des *trockenen* Bleisalzes VIIb im Vakuum war die Bildung von I nicht nachzuweisen. Durch Einwirkung von Brom auf V erhält man die Dibromverbindung VI, aus der Laugen rasch Bromwasserstoff unter Rückbildung von IV abspalten.

In der monocyclischen Reihe hatte die beschriebene Kernhydrierung bei Pikrinsäure zur Ringsprengung und Bildung von 1.3.5-Trinitro-pentan geführt¹⁾. In Erwartung eines analogen Reaktionsverlaufes haben wir 2.4-Dinitro-1-hydroxy-naphthalin (VIII) mit Natriumborhydrid umgesetzt. In Dimethylformamid (DMF) tritt schon bei 10° rasch Reaktion ein. Nach dem Ansäuern mit Weinsäure erhält man 90% 2.4-Dinitro-1-hydroxy-3.4-dihydro-naphthalin (XII).

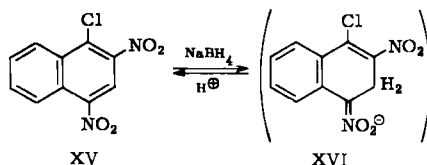
Die Formel XII mit einer *aci*-Nitrogruppe halten wir für wahrscheinlich, da die UV-Absorption der Verbindung [λ_{max} (log ϵ): 364 (4.06), 250 m μ (4.01), in Methanol] nicht sehr von der des schon lange bekannten Nitroacetophenons (XIII) [λ_{max} (log ϵ): 356 (3.96), 246 m μ (4.07), in Methanol] verschieden ist. Das IR-Spektrum von XII zeigt eine für aliphatische Nitrogruppen typische starke Bande bei 1560/cm. Auch der Verbrauch von nur einem Äquivalent Lauge bei der Titration zeigt, daß nur eine der Nitrogruppen in der *aci*-Form vorliegt. Das rote, salzartige Zwischenprodukt IX, dessen Konstitution aus der des Endproduktes XII folgt, wurde nicht isoliert. Bei der Reduktion von VIII mit dem aktiveren Lithiumborhydrid entsteht nicht XII, sondern man erhält eine farblose Lösung, aus der sich beim Ansäuern 1.3-Dinitro-naphthalin (XIV) abscheidet (14%). Die gleiche Verbindung erhält man bei der

⁵⁾ TH. SEVERIN und R. SCHMITZ, Chem. Ber. 95, 1417 [1962].

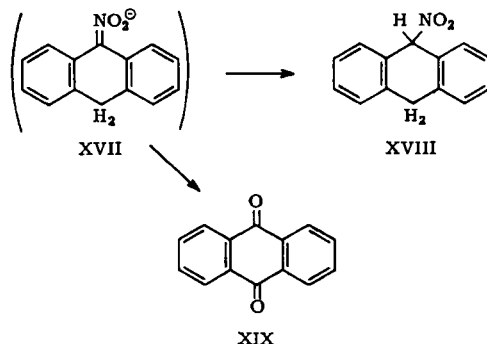
Umsetzung von XII mit Lithiumborhydrid (21%). Eine mögliche Erklärung für den Reaktionsverlauf gibt das Formelschema. Danach würde sich XI durch Einwirkung von Säure unter Abspaltung eines Hydroxylions und eines Hydridions (der Acceptor für das Hydridion ist nicht bekannt) rearomatisieren. Ähnliches Verhalten scheint



beim 1-Chlor-2,4-dinitro-naphthalin (XV) vorzuliegen. XV reagiert mit Natriumborhydrid heftig unter Bildung eines (nicht isolierten) tiefroten, gut wasserlöslichen Salzes der vermutlichen Struktur XVI. Nach Zugabe von Säure entsteht jedoch wieder XV, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser in dem mit Natriumborhydrid erhaltenen Reaktionsprodukt nicht mehr vorgelegen haben kann.



Die Reaktion von aktiven Nitroaromaten mit Natriumborhydrid zu den salzartigen Zwischenprodukten scheint meist einheitlich zu verlaufen. Dies ist bei der weiteren Umsetzung mit Säuren nicht mehr der Fall, wie das Verhalten des Reaktionsproduktes XVII aus 9-Nitro-anthracen und Natriumborhydrid beweist. Während beim Verrühren der wäßrigen Lösung von XVII mit einem Ionenaustauscher die Dihydroverbindung XVIII entsteht, erhält man mit Salzsäure, über eine farblose zersetzliche Zwischenverbindung unbekannter Struktur, Anthrachinon (XIX).



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.8-Dinitro-1.4-dihydro-naphthalin (V): Abweichend von der früher gegebenen Vorschrift⁵⁾ wird ein Teil der Verunreinigungen des Rohproduktes vor dem Umkristallisieren zur Vermeidung von Zersetzung mit kaltem Äthanol extrahiert. Waschen der Methylenchloridlösung von V mit Natriumhydrogencarbonatlösung entfällt. Schmp. 84°, aus Äthanol.

Piperidiniumsalz VIIa: Zu einer Lösung von V in trockenem Äther gibt man tropfenweise überschüss. Piperidin hinzu, bis sich rote Kristalle abscheiden. Der Niederschlag wird mit Äther gewaschen, in wenig Methanol gelöst und mit Äther gefällt. Schmp. 93–95° (Zers.), Ausb. 76% d. Th.

$C_5H_{12}N \cdot C_{10}H_7N_2O_4$ (305.3) Ber. C 59.00 H 6.27 N 13.76 Gef. C 59.03 H 6.22 N 13.50

Bleisalz VIIb: Man versetzt VIIa in wäbr. Lösung mit der äquivalenten Menge Bleiacetat. Der entstandene gelbe Niederschlag wird zunächst mit schwach essigsäurehaltigem Wasser, dann mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Zers.-P. 110–115°.

$Pb(C_{10}H_7N_2O_4)_2$ (645.6) Ber. Pb 32.10 Gef. Pb 32.4

1-Nitro-naphthalin (I): 0.50 g V werden bei 100°/14 Torr 3 mal sublimiert. Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum des Sublimates stimmen mit denen von I überein. Ausb. 53% d. Th.

2.3-Dibrom-1.8-dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VI): V, in Methylenchlorid gelöst, wird mit überschüss. Brom in Methylenchlorid versetzt. Nach 5 Stdn. dampft man i. Vak. ein und kristallisiert wiederholt aus Äthanol um. Schmp. 154°, Ausb. 73% d. Th.

$C_{10}H_8Br_2N_2O_4$ (380.0) Ber. C 31.61 H 2.12 Gef. C 31.66 H 2.29

2.4-Dinitro-1-hydroxy-3.4-dihydro-naphthalin (XII): 2.0 g VIII in 50 ccm DMF läßt man in eine Lösung von 2.0 g Natriumborhydrid in 50 ccm DMF eintropfen. Nach 15 Min. fügt man 200 ccm Wasser und langsam 15 g Weinsäure in 100 ccm Wasser hinzu. Durch gleichzeitige Zugabe von Eis wird die Temperatur unter 5° gehalten. Der entstandene Niederschlag wird in 100 ccm Methylenchlorid aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wird aus Ligroin/Benzol (1:1) umgelöst. Schmp. 105°, Rohausb. 90%, die Umkristallisation ist verlustreich.

$C_{10}H_8N_2O_5$ (236.2) Ber. C 50.86 H 3.42 N 11.86 Gef. C 51.15 H 3.64 N 11.72

2-Nitro-1-hydroxy-naphthalin (X): 2.0 g *VIII* werden, wie vorstehend beschrieben, mit *Natriumborhydrid* umgesetzt. Die Reaktionsmischung versetzt man mit 100 ccm 25-proz. *Schwefelsäure* und destilliert sie mit Wasserdampf. Das Destillat enthält *X* in 17-proz. Ausb., Schmp. und Misch-Schmp. 128°, aus Isopropylalkohol.

1,3-Dinitro-naphthalin (XIV): a) Zu 2.0 g *Lithiumsalz von VIII* in 100 ccm Wasser gibt man 2.0 g *Natriumborhydrid* und 5.0 g *Lithiumchlorid*. Die Mischung wird 12 Std. bei 15–20° gerührt, anschließend mit 30 g *Weinsäure* in 200 ccm Wasser angesäuert, mit Methylchlorid ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird bei 0.1 Torr und bei bis 150° ansteigender Temperatur sublimiert. Schmp. und Misch-Schmp. 144°, aus Ligroin. Ausb. 14% d. Th.

$C_{10}H_6N_2O_4$ (218.2) Ber. C 55.04 H 2.77 N 12.84 Gef. C 55.26 H 2.79 N 12.56

b) 1.0 g *XII* in 30 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther werden langsam zu einer Lösung von 0.5 g *Lithiumborhydrid* in 100 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther zugetropft. Man rührt noch 1 Stde. bei 15–20°, gibt dann unter Eiskühlung 8 g *Weinsäure* in 100 ccm Wasser hinzu und arbeitet, wie oben beschrieben, auf. Ausb. 21% d. Th.

Anthrachnon (XIX): Zu 1.0 g *Natriumborhydrid* in 50 ccm DMF gibt man langsam eine Lösung von 2.0 g *9-Nitro-anthracen* in 50 ccm DMF. Nach 15 Min. fügt man 1 l Wasser hinzu, filtriert und säuert das Filtrat mit 30 ccm 20-proz. *Salzsäure*, unter gleichzeitiger Zugabe von Eis, an. Der entstandene Niederschlag wird bei 20°/0.1 Torr getrocknet und nach 2-tägigem Stehenlassen bei 150°/0.5 Torr sublimiert. Man erhält *XIX* in 45-proz. Ausb., Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum stimmen mit denen von käuflichem Anthrachnon überein.
