

### 331. Hans Heinrich Schlubach und Hermann Miedel: Ammonium als Reduktionsmittel.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. August 1924.)

Bei der Umsetzung von Kalium mit Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bilden sich bei  $-75^{\circ}$ , wie von H. H. Schlubach und F. Ballauf<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde, Kaliumchlorid und Ammonium, das bei einer Temperatur von etwa  $-40^{\circ}$  quantitativ in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt. Die ungewöhnlichen Bedingungen, unter denen in diesem Falle der Wasserstoff frei wird, ließen eine besondere Reduktionswirkung erwarten. Wir haben diese Frage an einer Reihe von Beispielen untersucht.

Zur Ausführung der Reduktion ließen wir in einem besonders konstruierten Apparat eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak zu einer Lösung von Ammoniumchlorid in dem gleichen Lösungsmittel, in dem gleichzeitig die zu reduzierende Substanz ganz oder wenigstens teilweise gelöst war, bei Temperaturen zwischen  $-80^{\circ}$  und  $-50^{\circ}$  zutropfen. Der aus der Lösung freiwerdende Wasserstoff findet in der gelösten Substanz einen besonders günstigen Angriffspunkt. War, wie dies besonders bei Kohlenwasserstoffen der Fall zu sein pflegt, die Substanz in Ammoniak fast unlöslich, so ließ sich eine genügende Auflösung dadurch erreichen, daß ein Gemisch von Ammoniak mit Äther oder Benzol verwandt wurde. Die hierdurch bewirkte Verringerung der Löslichkeit des Ammoniumchlorids trat nicht störend in Erscheinung.

Die Methode ließ sich auch zu einer quantitativen gestalten und gestattete es so, ähnlich wie die katalytischen Reduktionsverfahren mit Platin oder Palladium, die aufgenommene Menge Wasserstoff zu messen. Zu diesem Zweck gingen wir von einer gewogenen Menge Natrium aus und bestimmten den unverbraucht entweichenden Wasserstoff, was auf dem von H. H. Schlubach und F. Ballauf<sup>2)</sup> angegebenen Wege leicht möglich ist.

Mit Hilfe dieser quantitativen Methode haben wir an dem Beispiel des Benzal-acetons nachgewiesen, daß Wasserstoff-Aufnahme und Änderung des Brechungsindex proportional erfolgen, daß letzterer mithin eine lineare Funktion des Gehaltes an reduzierter Substanz ist. Wir haben daher, ähnlich wie R. Willstätter und F. Seitz<sup>3)</sup> beim Naphthalin, ganz allgemein in der Messung des Brechungsindex ein zuverlässiges Maß für den Fortschritt der Reduktion gefunden.

Hinsichtlich des Mechanismus des Reduktionsvorganges haben wir uns die Frage vorgelegt, ob dabei in erster Phase eine Addition des Alkalimetalles an die ungesättigte Verbindung anzunehmen ist, wie es von W. Schlenk<sup>4)</sup> an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde und auch bei Anwendung des flüssigen Ammoniaks als Lösungsmittel von dem einen von uns<sup>5)</sup> nachgewiesen werden konnte. In zweiter Phase wäre dann eine Umsetzung des Alkalimetall-Additionsproduktes mit dem Ammoniumchlorid anzunehmen, und die entstandene Ammoniumverbindung würde bei ihrem Zerfall die ungesättigte Komponente reduzieren, ein Vorgang, der von W. Schlenk<sup>6)</sup> bei der Umsetzung des Triphenylmethyl-natriums mit Ammoniumchlorid in Äther beobachtet wurde:

<sup>1)</sup> B. 54, 2825 [1921].

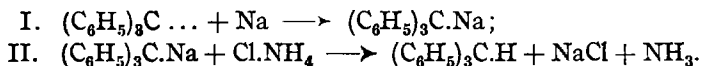
<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> B. 56, 1388 [1923].

<sup>4)</sup> B. 47, 473 [1914].

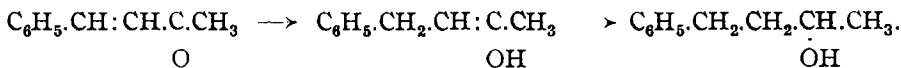
<sup>5)</sup> B. 48, 12 [1915].

<sup>6)</sup> B. 49, 608 [1916].



Es ist möglich, daß dieser Vorgang in einzelnen Fällen eintritt; daß er jedoch nicht allgemein dem Reduktionsprozeß zugrunde gelegt werden darf, zeigen unsere Beobachtungen am Benzil. Bei Umkehrung des Prozesses, d. h. bei anfänglicher Zugabe der Natrium-Lösung lassen die von H. Staudinger<sup>7)</sup> beschriebenen Farbenänderungen die Bildung der verschiedenen Additionsstufen erkennen, bei Zugabe der Ammoniumchlorid-Lösung wird die Farbenskala in der umgekehrten Reihenfolge durchlaufen, ohne daß sich irgendeine Reduktionswirkung feststellen läßt. Es darf daher in der Mehrzahl der Fälle eine direkte Reduktion durch den naszierenden Wasserstoff ohne vorhergehende Bildung eines Additionsproduktes angenommen werden.

Wir haben gefunden, daß sich allgemein Doppelbindungen aller Art hydrieren lassen, daß aber die Reduktion entsprechend dem besonderen Charakter der ungesättigten Verbindung in stark differenzierter Weise erfolgt. So wurde die einfache Äthylen-Doppelbindung reduziert, wenn sich in  $\alpha$ -Stellung zu ihr eine Phenylgruppe befindet. Es gelang, das 1-Phenylbutylen-(1) zum 1-Phenylbutan zu reduzieren; Zimtsäure und Stilben blieben dagegen unangegriffen. Glatter verläuft die Reduktion der Carbonyl-Doppelbindung. Benzophenon läßt sich leicht reduzieren. Der Prozeß führt in diesem Falle direkt zum Diphenylmethan, ohne daß sich Benzhydrol als Zwischenstufe nachweisen läßt. Dagegen blieben Michlers Keton, Dibiphenylketon, Benzil, Benzoin und Desoxybenzoin unverändert. Bei den beiden erstgenannten Ketonen ist es allerdings zweifelhaft, ob das Ausbleiben der Reduktion nicht auf ihrer Schwerlöslichkeit in Ammoniak, auch in Gemischen mit Äther und Benzol, zurückzuführen ist. Von gemischt-fettaromatischen Ketonen ließ sich das Acetophenon nicht, leicht dagegen das Benzylacetone zum Phenylisobutylalkohol reduzieren. Von ungesättigten Ketonen wurde die Einwirkung auf Benzalacetone eingehend untersucht. Die Reduktion führt direkt zum gesättigten Phenylisobutylalkohol. Es ist bemerkenswert, daß in diesem Falle Carbonyl- und Äthylen-Doppelbindung zugleich reduziert werden, was bei Anwendung anderer Reduktionsmittel<sup>8)</sup> nur ausnahmsweise der Fall ist. Wir nehmen mit J. Thiele<sup>9)</sup> an, daß zunächst die Wasserstoff-Aufnahme an den Enden des konjugierten Systems erfolgt. Der dadurch entstehende ungesättigte Alkohol enthält aber eine „aktive Doppelbindung“<sup>10)</sup>. Diese wird, bevor Umlagerung zum Keton eintritt, was bei der tiefen Temperatur wahrscheinlich nur sehr langsam möglich ist, sehr rasch unter Bildung des gesättigten Alkohols weiter reduziert:



Wegen der großen Geschwindigkeit, mit der der letzte Prozeß erfolgt, erscheint die Reduktion, wie die quantitative Verfolgung des Verhältnisses von Wasserstoff-Aufnahme zur Änderung des Brechungsindex zeigt, als ein einheitlicher Vorgang.

Weniger günstig als die Reduktion des Benzalacetons verliefen Versuche mit 1,3-Dimethylcyclohexen-(6)-on-(5) und Methylheptenon. In

<sup>7)</sup> Helv. 5, 704 [1922].

<sup>8)</sup> C. Harries, B. 29, 383 [1896]; A. 296, 295 [1897].

<sup>9)</sup> A. 306, 99 [1899].

<sup>10)</sup> K. H. Meyer u. S. Lenhardt, A. 398, 81 [1913].

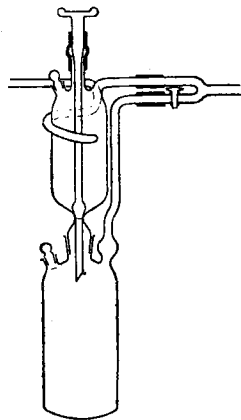
beiden Fällen konnten keine einheitlichen Reduktionsprodukte gefaßt werden. Von cyclischen Verbindungen bleibt Benzol unverändert, sehr leicht wird dagegen Pyridin zum Piperidin reduziert. Ebenso läßt sich Nitro-benzol leicht in Anilin überführen.

Vergleicht man das Gesamtbild, das man von der Reduktionswirkung des Ammoniums erhält, mit derjenigen anderer Reduktionsmittel, so wird man am meisten an Natrium in Alkohol erinnert. Es wirkt jedoch schwächer als das letztere; denn Verbindungen, wie Acetophenon, Benzil und Zimtsäure können durch Natrium reduziert werden. Andererseits wird aber beim Ammonium die Bildung von Nebenprodukten, wie Pinakonen oder dimolekularen Ketonen, vermieden — ein Umstand, der wohl wesentlich auf die tiefe Temperatur, bei der die Reduktion erfolgt, zurückzuführen ist; denn bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen tritt die Bildung von Pinakonen mit Erniedrigung der Temperatur ebenfalls zurück. In seiner milden Wirkung erinnert das Ammonium aber auch an das Aluminium-amalgam, hat aber vor diesem den Vorzug, daß die Reduktionsprodukte leichter herausgearbeitet werden können, als dies häufig bei dem gebildeten Aluminiumschlamm möglich ist.

Es ist daher zu erwarten, daß das neue Reduktionsmittel für leicht reduzierbare, aber sehr empfindliche Substanzen vorteilhafte Anwendung finden kann.

### Beschreibung der Versuche.

Die Reduktion wurde in einem Apparat von nebenstehender Form ausgeführt. In das untere Gefäß wurde die Substanz zusammen mit einem starken Überschuß an Ammoniumchlorid gegeben. Dann wurde in beiden Gefäßen die erforderliche Menge Ammoniak kondensiert, zum Sieden erwärmt und sämtliche Luft ausgetrieben. In die noch schwach siedende Lösung wurde nach Öffnung des oberen Stopfens rasch die gewogene Menge Natrium eingeworfen, geschlossen und auf die gewünschte Temperatur, meist etwa  $-70^{\circ}$ , abgekühlt. Ein Einfluß der Konzentration der Lösungen auf den Reduktionseffekt konnte nicht festgestellt werden. Als unbedingt notwendig hat es sich dagegen erwiesen, daß wenigstens ein Teil der Substanz in Ammoniak gelöst ist. Bei schwerlöslichen Substanzen ist es deshalb erforderlich, die Zugabe der Natrium-Lösung so langsam erfolgen zu lassen, daß immer wieder genügend Substanz in Lösung gehen kann. Häufiges Umschütteln befördert diesen Vorgang. Ein wesentlicher Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Reduktion konnte nicht festgestellt werden.



Bei niedriger Temperatur verläuft die Zersetzung des Ammoniums weniger stürmisch, dagegen wird in den meisten Fällen gleichzeitig die Löslichkeit der Substanz herabgesetzt. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser ausgezogen, um Natriumchlorid und überschüssiges Ammoniumchlorid zu entfernen, die ungelöste organische Substanz in Äther aufgenommen.

#### 1. 1-Phenyl-butylen-(1).

Die Reduktion gelingt erst auf Zusatz von Äther, da der Kohlenwasserstoff in Ammoniak allein zu schwer löslich ist. Etwa 2 g Phenyl-butylen ( $n_D = 1.5414$ ) wurden in 70 ccm Ammoniak mit einem großen Überschuß des Reduktionsmittels behandelt. Der Brechungsindex sank auf  $n_D = 1.5155$ . Durch zweimalige Nachreduktion sank er weiter auf  $n_D = 1.4975$ . Bei einem

Index des Butyl-benzols von  $n_D = 1.494$  entspricht dies einer Reduktion von etwa 93%.

Zur Charakterisierung des Butyl-benzols wurde in ähnlicher Weise, wie es beim Toluol und Äthyl-benzol bekannt ist, das Sulfamid des Butyl-benzols hergestellt. Schmp. nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol 89—91°. Bei der gleichen Behandlung des Reduktionsproduktes wurde ein Sulfamid vom gleichen Schmelzpunkt erhalten, das mit dem Vergleichspräparat keine Depression ergab.

## 2. Benzophenon.

Etwa 1 g Substanz wurden mit 2 g Ammoniumchlorid in 30 ccm Ammoniak und 1 g Natrium behandelt. Der Brechungsindex sank von  $n_D = 1.6034$  auf 1.5848. Durch zweimalige Nachreduktion konnte er weiter auf  $n_D = 1.5782$  (Diphenyl-methan: 1.5772) erniedrigt werden.

Zur Charakterisierung wurde das Reduktionsprodukt nach der Vorschrift von A. Städel<sup>11)</sup> in das *p*-Dinitro-diphenylmethan vom Schmp. 183° übergeführt. Es erwies sich als identisch mit dem aus Diphenyl-methan hergestellten Vergleichspräparat.

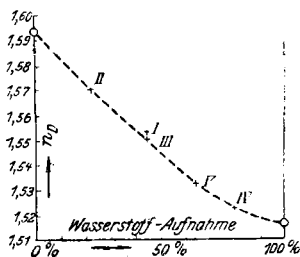
## 3. Benzyl-aceton.

Die Reduktion von Benzylaceton verläuft sehr glatt. Nach der ersten Reduktion erwiesen sich 60% als reduziert, einmalige Nachreduktion ergab ein Produkt, das mit Phenyl-isocyanat in guter Ausbeute das Phenylurethan des 1-Phenyl-butanols-(3) vom Schmp. 113°<sup>12)</sup> bildete.

$C_{17}H_{18}O_2N$ . Ber. N 5.20. Gef. N 5.00.

## 4. Benzal-aceton.

Die Reduktion verläuft etwas schwieriger, da die Substanz in Ammoniak ziemlich schwer löslich ist. Langsames Zutropfen der Natrium-Lösung und häufiges Umschütteln ist deshalb erforderlich. Das Reaktionsprodukt erwies sich als 1-Phenyl-butanol-(3).



In einer Reihe quantitativ durchgeführter Versuche wurden Wasserstoff-Aufnahme und Brechungsindex verglichen. Es gelangte ein Überschuss von etwa 50—100% an Natrium, bezogen auf die zur Reduktion zum gesättigten Alkohol erforderlichen 4 Atome Wasserstoff, zur Anwendung. Das nebenstehende Diagramm läßt die Proportionalität deutlich erkennen.

|      | g Subst. | g Na  | ccm H-Verbrauch |      | % reduz. | $n_D^{20}$ |
|------|----------|-------|-----------------|------|----------|------------|
|      |          |       | Ber.            | Gef. |          |            |
| I.   | 0.801    | 0.720 | 246             | 109  | 45.4     | 1.554      |
| II.  | 2.003    | 2.918 | 615             | 138  | 22.2     | 1.570      |
| III. | 1.054    | 1.482 | 324             | 146  | 45.1     | 1.551      |
| IV.  | 0.909    | 1.388 | 279             | 225  | 80.6     | 1.523      |
| V.   | 1.203    | 1.566 | 370             | 242  | 65.4     | 1.535      |

## 5. Pyridin.

Der Wasserstoff wird vom Pyridin leicht aufgenommen. Das Piperidin wurde über die Nitrosoverbindung<sup>13)</sup> abgetrennt, daraus mit Zinn und Salzsäure regeneriert und als Platinsalz charakterisiert. Schmp. 191—194°.

<sup>11)</sup> A. 283, 150 [1894].    <sup>12)</sup> L. Klages, B. 37, 2313 [1904].

<sup>13)</sup> L. Knorr, A. 221, 298 [1883].

0.1120 g Subst. : 0.0353 g Pt.

$(C_6H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + C_2H_5.OH.$  Ber. Pt 31.09. Gef. Pt 31.47.

### 6. Nitro-benzol.

Die Substanz ist in Ammoniak leicht löslich. Das Reduktionsprodukt gab die Indophenin-Reaktion und mit Essigsäure-anhydrid Acetanilid vom Schmp. 114—115<sup>0</sup>.

### 332. Hans Heinrich Schlubach und Kurt Maurer: Darstellung des $\beta$ -Methylglucosids.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. August 1924.)

Während die Methode der Permethylierung der Zucker von Th. Purdie und J. C. Irvine<sup>1)</sup> bei reduzierenden Zuckern wegen der oxydierenden Wirkung des Silberoxyds die vorhergehende Darstellung der Methylglucoside zur Voraussetzung hat, gestattet das von W. N. Haworth<sup>2)</sup> ausgearbeitete Verfahren die direkte Methylierung der freien reduzierenden Zucker. Allerdings wird auch hier der Prozeß in zwei Stufen durchgeführt, indem zunächst bis zum Verschwinden der Reduktionswirkung bei niedriger Temperatur methyliert wird. Es wird die Bildung des Monomethylderivates angenommen, ohne daß es jedoch bisher isoliert worden wäre. Die von M. L. Maquenne<sup>3)</sup> angegebene Darstellungsweise für  $\beta$ -Methylglucosid scheint für diese Annahme eine Bestätigung zu bilden, aber es gelingt schwer, unter den angeführten Bedingungen das  $\beta$ -Methylglucosid überhaupt zu fassen, außerdem lassen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig. Dieser Umstand, sowie verschiedene, bei der Permethylierung der Zucker hinsichtlich der Ausbeuten sich ergebende Unstimmigkeiten, haben uns veranlaßt, die Frage einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Methyliert man Glucose unter den von W. N. Haworth angegebenen Bedingungen bis zum Verschwinden der Reduktionswirkung und versucht, durch Eindampfen der Lösung und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol, Äther oder Essigester ein krystallinisches Produkt zu erhalten, so ergibt sich kein befriedigendes Resultat. Bei der niedrigen Temperatur von 30<sup>0</sup> wird, wie F. Ullmann<sup>4)</sup> und C. Graebe<sup>5)</sup> feststellten, das zuerst gebildete methylschwefelsaure Natrium auch durch überschüssiges Alkali nur sehr unvollständig in Natriumsulfat übergeführt. Bei der Extraktion geht es mit in die genannten Lösungsmittel über und verhindert die Krystallisation des  $\beta$ -Methylglucosids. Wir haben die Trennung vom methylschwefelsauren Natrium dadurch erreicht, daß wir den Trockenrückstand direkt mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetylierten und das Ganze in Eiswasser goßen. Das gebildete Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid fällt gleich in reiner Form aus, während das methylschwefelsaure Salz in Lösung bleibt. Damit ist die primäre Bildung des  $\beta$ -Methylglucosids bewiesen. Um uns zu überzeugen, ob gleichzeitig schon höher methylierte Glucosen entstehen, haben wir, aber ohne Erfolg, den trocknen Rückstand vor der Acetylierung mit Chloroform ausgezogen.

<sup>1)</sup> Bio. Z. **22**, 357 [1909].

<sup>2)</sup> Soc. **107**, 8 [1915].

<sup>3)</sup> Bl. [3] **33**, 470 [1905].

<sup>4)</sup> A. **327**, 104 [1903].

<sup>5)</sup> A. **340**, 204 [1905].