

## 85. Walter Ried und Franz Müller\*): Über einige Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]  
 (Eingegangen am 12. März 1952)

Es wird die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Phenylsenföf, Phenylisocyanat, Diphenylharnstoff, *C.N.N'*-Triphenylformazan, 4,4'-Dinitro-azobenzol und Diazoessigester untersucht.

Das im Jahre 1947 erstmals von A. E. Finholt, A. C. Bond und H. J. Schlesinger<sup>1)</sup> dargestellte Lithiumaluminiumhydrid hat sich als wertvolles Reduktionsmittel mit oft spezifischer Wirkungsweise in die organische Chemie eingeführt<sup>2)</sup>.

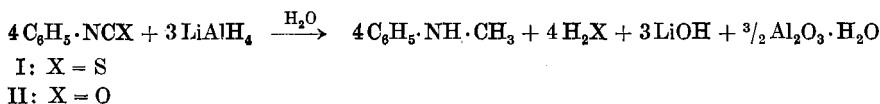
Wir ließen Lithiumaluminiumhydrid auf einige organische Verbindungen einwirken, die u. W. bis jetzt damit noch nicht in Reaktion gebracht wurden.

Zunächst setzten wir Phenylsenföf und Phenylisocyanat in ätherischer Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid um.

Über die Reduktion des Phenylsenföfs mit Aluminiumamalgam in neutraler Lösung berichtet A. Gutbier<sup>3)</sup>; er erhielt dabei Thiocarbanilid und Methylmercaptan. Zink und Salzsäure reduzieren Phenylsenföf zu Anilin und Thioformaldehyd.

Aus Phenylisocyanat erhielt Fr. Gumpert<sup>4)</sup> durch Zinkstaub-Destillation nach vorangegangener Umsetzung mit Phosphorpentachlorid *N*-Methyl-anilin. Beim direkten Erhitzen des Phenylisocyanats mit Zinkstaub isolierte er in der Hauptsache Anilin. P. Sabatier und A. Mailhe<sup>5)</sup> erhielten bei der Hydrierung von Phenylisocyanat am Nickelkontakt bei 190° Anilin neben Methan und Diphenylharnstoff.

Bei unseren Versuchen ließen wir einen Überschuß von Lithiumaluminiumhydrid auf die beiden oben genannten Stoffe einwirken. Aus der Reaktionslösung schied sich eine farblose Komplexverbindung ab, die mit Wasser zersetzt wurde. In beiden Fällen wurde aus der ätherischen Lösung *N*-Methylanilin in guter Ausbeute isoliert.



Diphenylharnstoff wurde auch bei längerer Einwirkung eines Überschusses von Lithiumaluminiumhydrid nicht merklich verändert. Grundsätzlich konnte in Anlehnung an die von A. Uffer und E. Schlittler<sup>6)</sup> beobachtete Bildung substituierter Amine aus einfachen Säureamiden im vorliegenden Falle mit der Bildung von Dianilino-methan gerechnet werden.

Unabhängig von den beiden oben beschriebenen Umsetzungen, die in engem Zusammenhang miteinander stehen, wurde die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Triphenylformazan untersucht.

\*) F. Müller, Diplomarbeit, Frankfurt/Main 1952.

1) Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 [1947].

2) F. Bohlmann, Lithiumaluminiumhydrid i. d. org. Chemie, Pharmazie **1950**, 306; U. Solm, Chimia (Zürich) **5**, 25 [1950].

3) B. **34**, 2033 [1901].

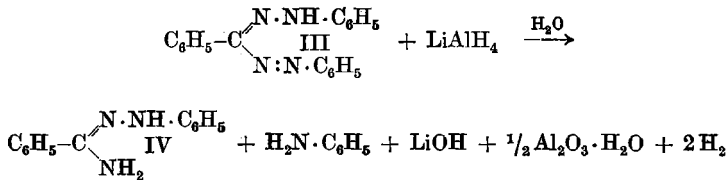
4) Journ. prakt. Chem. [2], **31**, 120 [1885].

5) Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 607 [1907].

6) Helv. chim. Acta **31**, 1397 [1948].

D. Jerchel und R. Kuhn<sup>7)</sup> haben in ihrer Arbeit über die stufenweise Hydrierung von Tetrazoliumsalsen gezeigt, daß aus dem zuerst gebildeten Triphenyl-formazan sowohl bei der katalytischen Hydrierung als auch bei der Reduktion mit Natriumdithionit über das unbeständige  $N\beta \cdot N\beta'$ -Diphenyl-benzhydrazidin,  $\omega$ -Phenyl-benz-amidrazon und Anilin entstehen.

Wir haben bei unseren Versuchen Lithiumaluminiumhydrid im Überschuß auf Triphenyl-formazan (III) in Äther-Tetrahydrofuran-Lösung einwirken lassen. Die Umsetzung verlief nicht spontan bei Zimmertemperatur, sondern erforderte mehrstündiges Erhitzen zum Sieden. Das Verschwinden der tiefroten Formazanfarbe zeigte das Ende der Reaktion an. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erwies, daß eine hydrierende Spaltung der N:N-Doppelbindung zum  $\omega$ -Phenyl-benz-amidrazon (IV) und Anilin stattgefunden hatte, während die  $\text{>C:N}$ -Doppelbindung nicht angegriffen worden war.



Die beim  $C.N.N'$ -Triphenyl-formazan (III) beobachtete hydrierende Spaltung der N:N-Doppelbindung legte die Frage nach dem Verhalten der N:N-Doppelbindung anderer Verbindungstypen gegen Lithiumaluminiumhydrid nahe. Für unsere Versuche wählten wir das 4,4'-Dinitro-azobenzol, da im Falle der hydrierenden Spaltung der Azo-Gruppe mit einfachen Verhältnissen bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zu rechnen war.

R. F. Nystrom und W. G. Brown<sup>8)</sup> fanden, daß aromatische Nitro-Verbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid unter Bildung der entsprechenden Azo-Verbindungen reagieren. Azobenzol selbst wird bei 25° nicht verändert. Eine rein formale Übertragung der an einfachen aromatischen Nitro-Verbindungen erhaltenen Befunde auf das 4,4'-Dinitro-azobenzol ließe die Bildung von Polyazo-Verbindungen erwarten. Die Umsetzung wurde in einem Gemisch von Tetrahydrofuran und Äther vorgenommen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte lieferte in der Hauptsache 4,4'-Diamino-azobenzol. *p*-Phenylendiamin, das bei der hydrierenden Spaltung der Azo-Gruppe hätte entstehen müssen, konnte weder nach der von J. Piccard<sup>9)</sup> noch nach der von R. Meyer und J. Maier<sup>10)</sup> angegebenen Methode nachgewiesen werden. Die Bildung von Polyazo-Verbindungen wurde nicht beobachtet.

Schließlich untersuchten wir noch die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Diazoessigester. Hinsichtlich der mit anderen Reduktionsmitteln am Diazoessigester erreichten Umwandlungen ergaben sich für die Diazo-Gruppe vielfältige Möglichkeiten.

H. Staudinger, A. Gaule und I. Siegwart<sup>11)</sup> haben bei der katalytischen Hydrierung an kolloidem Palladium Essigsäureäthylester und Stickstoff erhalten. Die Reduk-

<sup>7)</sup> A. 568, 185 [1950].

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3739 [1948].

<sup>9)</sup> A. 381, 358 [1911].

<sup>10)</sup> A. 327, 28 [1903].

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta 4, 212 [1921].

tion mit Zink und Eisessig führte zu Glykokoll und Ammoniak<sup>12)</sup>. Bei der alkalischen Reduktion mit Aluminiumgrieß, Eisen(II)-hydroxyd oder Zinkstaub wurden die Salze der Hydrazi-essigsäure gebildet, die beim Ansäuern in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfallen<sup>13)</sup>. A. Darapsky und M. Prabhakar<sup>14)</sup> konnten schließlich bei der Reduktion des Diazoessigesters mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge die Stufe der Hydrazino-essigsäure in Form ihres salzsauerer Esters fassen.

Theoretisch durften wir bei der Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Diazoessigestersicher die Reduktion der Estergruppierung zum primären Alkohol entsprechend den von R. F. Nystrom und W. G. Brown<sup>15)</sup> gemachten Erfahrungen erwarten. Hinsichtlich der Diazo-Gruppierung konnten keine Voraussagen gemacht werden.

Erwartungsgemäß zeigten sich bei der experimentellen Bearbeitung erhebliche Schwierigkeiten. Bei der Zersetzung der spontan gebildeten, in trockenem Zustand selbstentzündlichen Komplexfällung mit Wasser oder verdünnter Lauge wurde Ammoniak freigemacht. Auch beim Alkalischemachen der nach salzsaurer Zersetzung erhaltenen wäbr. Lösung trat Ammoniak auf. Die Reaktions-Lösung wurde in Anlehnung an die von P. Karrer, P. Portmann und M. Suter<sup>16)</sup> bei der Darstellung niederer aliphatischer Aminoalkohole aus den entsprechenden Aminocarbonsäureestern mit Lithiumaluminiumhydrid gegebenen Vorschrift aufgearbeitet. Es konnte Colamin in Form seines Pikrolonates isoliert werden. Daneben waren in geringer Menge noch Produkte entstanden, die wir bisher noch nicht mit Sicherheit identifizieren konnten; es könnte sich u.U. um ein Gemisch aus Hydrazino-äthanol und Hydrazi-äthanol handeln.

### Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Phenylsenföl mit Lithiumaluminiumhydrid: In einem mit Tropftrichter, KPG-Rührer, Rückflußkühler und Chlorcalciumröhren am Kühlerkopf versehenen 500 ccm-Dreihalskolben (im folgenden „Normal-Apparatur“ genannt) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 100 ccm äther.  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung, entsprechend 2.2 g (0.058 Mol) wirksamer Substanz, einpipettiert und innerhalb von 40 Min. eine Lösung von 4.3 g (0.032 Mol) Phenylsenföl (I) in 50 ccm absol. Äther zugetropft. An der Eintropfstelle schied sich sofort eine farblose Trübung ab; der Äther geriet alsbald ins Sieden. Es wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. weiter zum Sieden erhitzt. Unter Außenkühlung mit Eiswasser wurde die Komplex-Lösung durch vorsichtige Zugabe von 50 ccm Wasser zersetzt. Das aus dem Kühler entweichende Gas roch deutlich nach Schwefelwasserstoff und färbte Bleiacetat-Papier schwarz. Nach Zugabe von 40 ccm konz. Salzsäure und 60 ccm Wasser wurde die Ätherschicht abgetrennt. Sie hinterließ beim Abdampfen keinen nennenswerten Rückstand. Die wäbr. salzsaure Lösung wurde mit festem Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Beim Abdampfen der über Kaliumcarbonat getrockneten Äther-Lösung blieben 2.96 g eines schwefelfreien Öles zurück. Die Isonitril-Reaktion fiel negativ aus. Der Siedepunkt der Rohbase betrug 193–195° (korr.) und war mit dem in der Literatur für *N*-Methyl-anilin angegebenen Siedepunkt identisch; Ausb. 78 % d. Theorie.

<sup>12)</sup> Th. Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 440 [1888].

<sup>13)</sup> R. Jay u. Th. Curtius, B. 27, 775 [1894].

<sup>14)</sup> B. 45, 1656, 2618 [1912].

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 69, 1197 [1947].

<sup>16)</sup> Helv. chim. Acta 31, 1617 [1948].

An Derivaten wurden hergestellt: Das Pikrat (Schmp. 142–143°), die Acetyl-Verbindung (Schmp. 100–101°), das Benzol-sulfamid (Schmp. 77–78°), das Toluol-sulfamid (Schmp. 94–95°); die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Umsetzung von Phenylisocyanat mit Lithiumaluminiumhydrid: In der oben beschriebenen Normalapparatur wurden 100 ccm äther.  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung (2.2 g = 0.058 Mol  $\text{LiAlH}_4$ ) vorgelegt und innerhalb von 20 Min. die Lösung von 4.6 g (0.039 Mol) Phenylisocyanat(II) in 100 ccm absol. Äther zugetropft. Die Reaktion nahm den beim Phenylsenföls beschriebenen Verlauf. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend. Die Ausbeute an Rohbase betrug 3.35 g (75 % d.Th.). Der Siedepunkt lag bei 192–193° (korr.) und stimmte mit dem für *N*-Methyl-anilin angegebenen überein. Die hergestellten Derivate (Pikrat und Benzol-sulfamid) hatten die gleichen Schmelzpunkte wie vorstehend angegeben.

Umsetzung von *N,N'*-Diphenyl-harnstoff mit Lithiumaluminiumhydrid: In die Normalapparatur, in die zwischen Kühler und Kolben noch ein Soxhlet-Extraktor eingebaut war, wurden 250 ccm äther.  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung (2.0 g = 0.053 Mol  $\text{LiAlH}_4$ ) gebracht. In der Extraktionshülse wurden 4.5 g (0.021 Mol) *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (Schmp. 238–240°) (korr.) vorgelegt. Nach 30stdg. Sieden auf dem Wasserbad war der Diphenyl-harnstoff vollständig gelöst. Durch Stichproben mit der Gilman-Schulze-Farbreaktion<sup>17)</sup> wurde kontrolliert, daß während der gesamten Reaktionszeit ein Überschuß von  $\text{LiAlH}_4$  vorlag. Die Lösung wurde noch weitere 2 Stdn. erhitzt und anschließend unter Außenkühlung mit Eis durch Zutropfen von 100 ccm  $2n\text{NaOH}$  zersetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit  $2n\text{NaOH}$  und Wasser gewaschen und schließlich mit  $2n\text{H}_2\text{SO}_4$  mehrfach aufgekocht. Der neutral gewaschene Rückstand wurde aus Alkohol umgelöst. Es wurden 3.10 g (69 % d.Th.) reiner *N,N'*-Diphenyl-harnstoff zurückgewonnen und aus der vorher abgetrennten Ätherschicht weitere 0.4 g Diphenyl-harnstoff, also insgesamt 3.5 g (78 % der eingesetzten Menge).

Umsetzung von Triphenyl-formazan mit Lithiumaluminiumhydrid: In die Normalapparatur wurden 50 ccm äther.  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung (1.0 g = 0.026 Mol  $\text{LiAlH}_4$ ) eingefüllt und zum Sieden erhitzt. In diese Lösung wurden 2.00 g (6.6 mMol) Triphenylformazan (III) in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran innerhalb von 80 Min. getropft. Die tiefrote Formazanfarbe schlug beim Eintritt in die  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung sofort nach Violett um und ging allmählich unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelben Niederschlages in Braungelb über. Nach 2 Stdn. war die violette Farbe verschwunden. Die Komplexlösung wurde durch vorsichtige Zugabe eines Gemisches von 20 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser zersetzt. Die organ. Lösungsmittel wurden i. Vak. auf dem Wasserbad abdestilliert. Die rotbraun gefärbte wäbr.-salzsaure Lösung wurde ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen über Natriumsulfat 0.08 g harzige Schmierer, die beim Digerieren mit Ligroin erstarrten. Aus Alkohol-Wasser kristallisierten farblose Nadelchen, die bei 149° (unkorr.) schmolzen. Es handelte sich wahrscheinlich um Benzaldehyd-phenylhydrazon (Schmp. 152°, unkor.).

Die wäbr. Schicht wurde mit frischem Äther überschichtet und mit  $2n\text{NaOH}$  auf  $\text{pH}$  6 gebracht. Nach Zugabe von 10 g Seignettesalz wurde bis zur stark alkal. Reaktion weiter. Natronlauge zugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Die dunkelgelbe Ätherschicht wurde sofort abgetrennt, mit wenig Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 1.64 g eines braunen breiigen Produktes zurück. Eine Probe des Rohproduktes reduzierte in der Wärme ammoniakal. Silbersalz-Lösung rasch. Triphenyl-tetrazolium-chlorid wurde in soda-alkal. alkohol. Lösung in Triphenyl-formazan übergeführt. Eine weitere Probe des Basengemisches zeigte beim längeren Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol Rotfärbung, was auf vorhandenes  $\omega$ -Phenyl-benz-amidrazon(IV) hinwies<sup>18)</sup>. Das Rohbasengemisch wurde in 30 ccm Alkohol aufgenommen und mit 20 ccm kalt gesätt. alkohol. Pikrinsäure-Lösung versetzt

<sup>17)</sup> H. Gilman u. F. Schulze, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2002 [1925]; R. F. Nystrom u. W. G. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3738 [1948].

<sup>18)</sup> D. Jerchel u. R. Kuhn, A. 568, 188 [1950].

und aufgekocht. Beim Abkühlen schieden sich nach weiterem Wasserzusatz 1.45 g gelbes Pikrat vom Schmp. 195–197° (korr.) ab. Nach dem Umlösen aus Alkohol stieg der Schmp. auf 196.5–197.5° (korr.). D. Jerchel und R. Kuhn geben für das Pikrat des  $\omega$ -Phenyl-benz-amidrazons den Schmp. 197–198° an.

$C_{13}H_{13}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$  (440.2) Ber. C 51.78 H 3.92 N 19.06 Gef. C 51.82 H 3.66 N 19.09

Das Pikrat wurde auf dem üblichen Weg mit Salzsäure zerlegt und die freie Base mit Acetanhydrid in 5-Methyl-1.3-diphenyl-triazol-(1.2.4) übergeführt<sup>19)</sup>; Schmp. des Hydrochlorids (aus Alkohol + Äther) 200° (korr.).

Umsetzung von *p,p'*-Dinitro-azobenzol mit Lithiumaluminiumhydrid: Die Reaktion wurde in der mit Extraktor versehenen Normalapparatur vorgenommen. 2.4 g (8.8 mMol) 4.4'-Dinitro-azobenzol wurden in der Extraktionshülse vorgelegt. In den Reaktionskolben wurden 100 ccm äther.  $LiAlH_4$ -Lösung (2.0 g = 53 mMol  $LiAlH_4$ ) und 150 ccm absol. Tetrahydrofuran gegeben. Zur vollständigen Lösung der im Extraktor befindlichen Substanz war  $4\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad erforderlich. Im Verlauf der ersten Heberung wurde beim Zusammentreffen der Dinitroazobenzol-Lösung mit der  $LiAlH_4$ -Lösung eine leuchtend blaue Färbung des Gemisches beobachtet, die innerhalb weniger Sekunden nach Violett umschlug und sich dann weiter vertiefte. Bei jeder neuen Heberung trat an der Einfluß-Stelle diese Blaufärbung auf. Nach beendeter Reaktion wurden unter Eiskühlung und heftigem Turbinieren 3 ccm Wasser und anschließend 60 ccm 15-proz. Salzsäure zutropft. Nach dem Abdestillieren der org. Lösungsmittel i. Vak. wurde mit Wasser auf 750 ccm aufgefüllt, filtriert und mit festem Kaliumhydroxyd bis zur stark alkal. Reaktion versetzt. Dabei schied sich ein gelber Niederschlag ab, der in 50 ccm siedendem Methanol gelöst wurde. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten beim Abkühlen 0.65 g orangegelbe Nadeln vom Schmp. 249–250° (korr.) aus. Beim Einengen der Mutterlauge wurden weitere 0.38 g erhalten. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem für 4.4'-Diamino-azobenzol in der Literatur angegebenen überein.

$C_{12}H_{12}N_4$  (212.1) Ber. N 26.40 Gef. N 26.26, 26.54

Diacetyl-Verbindung: Aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmp. 292° (korr.).

Umsetzung von Diazoessigester mit Lithiumaluminiumhydrid: 0.85 g (22 mMol)  $LiAlH_4$ , gelöst in 80 ccm Äther, wurden in der Normalapparatur unter kräftigem Rühren langsam mit einer Lösung von 1.75 g (15 mMol) Diazoessigester in 20 ccm Äther versetzt. Unter Selbsterwärmung bis zum Sieden des Äthers schied sich ein gelber, voluminöser Niederschlag ab. Die Reaktions-Lösung wurde 45 Min. im Sieden gehalten und nach dem Abkühlen mit 1.6 ccm Wasser unter kräftigem Rühren vorsichtig zersetzt. Das während der Zersetzung entweichende Gas roch deutlich nach Ammoniak. Der Verdampfungsrückstand der durch Druckfiltration über eine Glasfritte (G2) von der Oxydhydratfällung abgetrennten Äther-Lösung wog weniger als 5 mg und wurde vernachlässigt. Der Filtrationsrückstand wurde 3mal mit insgesamt 50 ccm absol. Alkohol heiß extrahiert und der Alkohol weitgehend abgedampft. Der Rückstand wurde erneut in 10 ccm absol. Alkohol aufgenommen und mit 20 ccm absol. Äther versetzt. Beim Stehen über Nacht schied sich etwas Lithiumhydroxyd ab, von dem abfiltriert wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieben 0.68 g eines Öles mit ausgeprägtem Amin-Geruch zurück, das zwischen 170 und 175° unter Normaldruck siedete. Es zeigte die in der Literatur für das Colamin beschriebenen Eigenschaften; Ausb. 72% d. Theorie. Nach der Reinigung durch Destillation blieben noch 0.2 g reines Colamin übrig.

Pikrolonat: Aus Alkohol gelbe, büschelig verwachsene Nadeln vom Schmp. 218 bis 221° (Kofler); es zeigte die von L. Knorr beschriebenen Eigenschaften<sup>19)</sup>.

<sup>19)</sup> B. 30, 914 [1897].