

35. *N*-BuMF-DL-Phenylalanyl-glycin-äthylester: 5.6 g *N*-BuMF-DL-Phenylalanin werden in 60 ccm absol. Toluol bei 0° mit 2.8 ccm Triäthylamin und 2.4 ccm Isovalerylchlorid versetzt, 1½ Stdn. bei dieser Temperatur gerührt und die Lösung von 2.8 g Glycin-äthylester-hydrochlorid in 60 ccm Chloroform und 2.8 ccm Triäthylamin dazugegeben. 1½ Stdn. wird nachgerührt und, wie unter 17b) beschrieben, aufgearbeitet. 6.15 g Kristalle. Mit Äther abgesaugt, 5.12 g (70% d. Th.), Schmp. 104–105°.

$C_{18}H_{26}O_4N_2S$ (367.2) Ber. C 59.00 H 7.17 N 7.62 Gef. C 58.60 H 7.20 N 7.76

36. *N*-BuMF-DL-Alanyl-glycin-äthylester: Analog 35. aus 1.02 g *N*-BuMF-DL-Alanin und 0.7 g Glycin-äthylester-hydrochlorid. Rohprodukt 1.08 g (74.5% d. Th.), Schmp. 104–105°. Aus Essigester Schmp. 110–111°.

$C_{12}H_{22}O_4N_2S$ (290.2) Ber. C 49.62 H 7.59 N 9.65 S 11.03
Gef. C 49.38 H 7.60 N 9.64 S 11.03

37. *N*-BuMF-DL-Alanyl-glycin: Die Lösung von 1.02 g *N*-BuMF-DL-Alanin in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran rührt man bei 0° 2 Stdn. mit 0.7 ccm Triäthylamin und 0.6 ccm Isovalerylchlorid, gibt 0.38 g Glycin und 0.7 ccm Triäthylamin in 5 ccm Wasser dazu, rührt ¼ Stde. bei 0° weiter, läßt 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen, gibt 20 ccm Wasser zu, wäscht mit Essigester aus und säuert an. Die über Nacht im Eisschrank ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt: 0.43 g (33% d. Th.), Schmp. 158–159°. Aus Essigester Schmp. 160–163°.

$C_{10}H_{13}O_4N_2S$ (262.2) Ber. C 45.77 H 6.94 N 10.68 S 12.20
Gef. C 45.60 H 7.24 N 10.77 S 12.25

38. Abbau von *N*-BuMF-DL-Alanin: Analog 5. aus 2.05 g *N*-BuMF-DL-Alanin in 40 ccm Eisessig und 0.5 ccm Wasser mit 3.85 g Benzopersäure in 158 ccm Benzol. Rohprodukt 0.82 g Kristalle. Mit Alkohol abgesaugt, 0.69 g (78% d. Th.), Schmp. 264–270° (Zers.). Aus Wasser-Methanol Schmp. 295° (Zers.), R_F 0.57 in Phenol-Wasser.

$C_3H_7O_2N$ (89.1) Ber. C 40.40 H 7.86 N 15.71 Gef. C 40.52 H 8.11 N 15.43

39. Abbau von *N*-BuMF-DL-Phenylalanyl-glycin-äthylester: Analog 26. aus 1.84 g *N*-BuMF-DL-Phenylalanyl-glycin-äthylester in 30 ccm Eisessig und 0.3 ccm Wasser mit 2.06 g Benzopersäure in 0.43 ccm Benzol. 0.72 g Kristalle. Aus Alkohol 0.52 g (47% d. Th.), Schmp. 272–274° (Zers.), R_F 0.30 in Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5)¹⁷⁾.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222.1) Ber. N 12.63 Gef. N 12.61

326. Richard Meier und Franz Böhler: Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Silicium

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 27. Juni 1956)

Aromatische Nitroverbindungen werden von Silicium in alkalischer Lösung zu Azo-, Azoxy- und Hydrazoverbindungen reduziert. Amine bilden sich in größerem Ausmaß nur bei *o*-Nitro-phenol und *o*-Nitro-benzoesäure.

Über die Verwendung von elementarem Silicium zur Reduktion organischer Verbindungen ist nur wenig bekannt. A. Rollet und H. Gantz¹⁾ teilen 1938 mit, daß es Indigo verküpt, aber auf organische Nitroverbindungen in alka-

¹⁾ Mh. Chem. 72, 63 [1938].

lischer Lösung nicht reduzierend wirkt. Sie schlossen, daß Silicium ein außerordentlich schwaches Reduktionsmittel sei. Wir fanden nun, daß es gerade Nitroverbindungen leicht reduziert, und haben an einigen Beispielen den Einfluß von Substituenten auf Art und Menge der Reduktionsprodukte untersucht. Die Diskrepanz zu den Ergebnissen der genannten Autoren erklärt sich vielleicht in anderer Oberflächenbeschaffenheit, Verteilungsform oder auch in der Art der Beimengungen, Faktoren, die bei derartigen heterogenen Reaktionen bekanntlich großen Einfluß haben können. Es sei nur an Willstätters Beobachtungen²⁾ am Natriumamalgam erinnert, dessen reduktive Wirksamkeit durch Spuren von Beimengungen wie Eisen sehr stark verringert wird zugunsten einer Wasserstoffentwicklung.

Da elementares Silicium mit Wasser kaum reagiert, müssen die Reduktionen in 2–6*n* Lauge durchgeführt werden. In diesem Medium entwickelt Silicium gegenüber Nitroverbindungen ein Reduktionsvermögen ähnlich dem des Zinks. Als Endprodukte erhält man nebeneinander Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen und nur wenig Amin. Die Menge der einzelnen Verbindungen variiert naturgemäß mit der Menge des eingetragenen Siliciums, die Reduktion bleibt jedoch im allgemeinen auf der Stufe der Hydrazoverbindungen stehen. Beim *o*-Nitro-anisol erhielten wir mit 5 Moll. Silicium 63.3% Azoxy- neben 15.8% Azoverbindung. Mit der doppelten Menge an Silicium wurde bis zur Hydrazostufe durchreduziert, und wir konnten 94% *o,o'*-Dimethoxy-hydrazobenzol isolieren. Eine Halbreduktion von *m*-Dinitrobenzol unter Erhaltung einer Nitrogruppe war nicht zu erreichen. Das Reduktionsprodukt bestand zu drei Vierteln aus einem braunen, unlöslichen Pulver; offensichtlich war bifunktionelle Reduktion mit anschließender Polymerisation eingetreten.

Nitrophenole und Nitrobenzoesäure werden teilweise bis zum Amin durchreduziert. Dies beruht auf der leichten Reduzierbarkeit dieser Verbindungstypen, was auch mit anderen Beobachtungen³⁾ übereinstimmt. Aus *o*-Nitrophenol erhielten wir überhaupt keine Azoverbindung mehr, sondern neben dem *o*-Amino-phenol noch 3-Amino-phenoxazon-(2) und Triphendioxazin, die entweder bei der Reduktion oder aber während der Aufarbeitung durch Ringkondensation aus dem Aminophenol entstanden waren.

Auch der Naphtholkern wird bei unserer Reduktionsmethode angegriffen. Bei einem Versuch mit α -Naphthol wurde nur etwa die Hälfte des eingesetzten Naphthols zurückgewonnen, die andere hatte sich in ein dunkles Harz verwandelt. Zweifellos war also eine Kernreduktion erfolgt, da ja Naphthol selbst alkalibeständig ist. Das primär gebildete α -Tetralon hatte sich unter der Einwirkung der Lauge dann in wenig übersichtlichen Kondensationsreaktionen verharzt.

²⁾ R. Willstätter, F. Seitz u. E. Bumm, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 871 [1928].

³⁾ Vergl. z. B. H. Goldschmidt u. M. Eokard, Z. physik. Chem. 56, 385 [1906]; A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 103, 351 [1857]; E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 250 [1895].

Die Aufteilung der Reaktionsprodukte erfolgte im wesentlichen chromatographisch. Eine Übersicht über die Ergebnisse (in %) gibt folgende Tafel:

Ausgangssubstanz	Zurückerrh. Ausgangss.	Amino-	Azoxy-Verbindungen	Azo-
Nitrobenzol	2.0	3.0	—	93.0
<i>o</i> -Nitro-phenol	6.0	53.2	—	—
<i>m</i> -Nitro-phenol	—	7.5	40.2	41.6
<i>o</i> -Nitro-benzoesäure	7.9	27.5	27.8	12.3
<i>p</i> -Nitro-benzoesäure	16.6	5.5	41.0	17.8
<i>o</i> -Nitro-anisol	9.0	2.5	63.3	15.8
<i>m</i> -Dinitro-benzol ..		nicht identifizierbares Pulver		
α -Naphthol	43.3	Rest schwarzes Harz		

Beschreibung der Versuche

Die Reduktionen wurden mit Silicium-Metall, technisch, fein und allerfeinst, der Firma Riedel - de Haën durchgeführt. Beide Produkte enthielten: Silicium: 98–99%, Eisen: 0.4–0.6%, Aluminium: 0.2–0.3%, Calcium: 0.2–0.3%.

Reduktion von Nitrobenzol: In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler fügte man zu 70 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser eine Lösung von 15 g Nitrobenzol in 50 ccm Alkohol und trug bei Siedehitze 25 g Siliciumpulver portionsweise so ein, daß immer eine kräftige Wasserstoffentwicklung vorhanden war. Man kochte noch 1½ Stdn. und trieb durch Wasserdampfdestillation 10.3 g Azobenzol (93% d. Th.) über. Das Destillationsfiltrat wurde mit Äther extrahiert, aus dem mit Salzsäure 0.4 g Anilin (3% d. Th.) abgetrennt wurden. Als Rückstand des Äthers blieben 0.3 g unverändertes Nitrobenzol (2% d. Th.).

***o*-Nitro-phenol:** Zu 100 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser, versetzt mit einer Lösung von 16.6 g *o*-Nitro-phenol in 100 ccm Methanol, wurden wie oben 15 g Silicium zugegeben. Nach Erkalten wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit Essigsäure bis p_{H} 6 angesäuert, der ausgefallene Niederschlag mit Alkohol im Soxhlet ausgezogen und das essigsäure Filtrat im Kutscher-Stuedel-Apparat mit Äther extrahiert. Die Wasserschicht ergab durch Wasserdampfdestillation 0.9 g unverändertes *o*-Nitro-phenol (6% d. Th.). Der Rückstand des alkohol. Extraktes wurde mit Äther extrahiert, dieser mit dem 1. Ätherextrakt vereinigt und von der Gesamtmenge der erhaltenen Substanz 3.2 g in 300 ccm Essigester an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der Säule wurden durch Eluieren folgende Verbindungen isoliert (Lage in der Säule in der angegebenen Reihenfolge von unten nach oben):

0.6 g 3-Amino-phenoxyzon-(2) (14% d. Th.); nach Sublimation feine rote Nadeln vom Schmp. 249–250°; Acetylverbindung: Schmp. 282–284° (Alkohol); Benzoylverbindung: Schmp. 262–264° (Eisessig).

2.3 g *o*-Amino-phenol (53.2% d. Th.); nach Sublimation weiße Nadeln, Schmp. 172°; *O,N*-Diacetylverbindung: Schmp. 124–125° (Wasser); *O,N*-Dibenzoylverbindung: Schmp. 181° (Alkohol).

0.1 g Triphenyldioxazin (1% d. Th.); nach Sublimation rotviolette Nadeln, die sich mit konz. Salzsäure tiefblau färbten und in Benzol-Lösung grün fluorescierten⁴⁾. Aus dem Rückstand der Alkoholextraktion ließen sich durch Abtrennen der anorganischen Salze mittels Wassers noch weitere 1.1 g Triphenyldioxazin (11% d. Th.) isolieren, das in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

***m*-Nitro-phenol:** Zu 100 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser, versetzt mit einer Lösung von 15 g *m*-Nitro-phenol in 100 ccm Methanol, wurden 15 g Silicium zugegeben. Nach

⁴⁾ P. Seidel, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 182 [1890].

Erkalten wurde wie oben angesäuert und mit Alkohol und Äther extrahiert. Die nach Abdampfen der vereinigten Ätherauszüge zurückbleibende Substanz wurde in 150 ccm Essigester gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der Säule wurden folgende Verbindungen erhalten:

4.8 g *m,m'*-Dihydroxy-azobenzol (41.6% d. Th.); gelbbraune Blättchen vom Schmp. 205° (verd. Alkohol); Diacetylverbindung: Gelbe Nadeln, Schmp. 143° (Alkohol).

5.0 g *m,m'*-Dihydroxy-azoxybenzol (40.2% d. Th.); bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 181–182° (Wasser); Diacetylverbindung: Gelbe Blättchen vom Schmp. 101° (verd. Alkohol); Dibenzoylverbindung: Gelbliche Nadeln vom Schmp. 175° (Essigester).

0.9 g *m*-Amino-phenol (7.5% d. Th.); farblose Prismen, Schmp. 121–122° (Toluol); *O,N*-Diacetylverbindung: Schuppen, Schmp. 99–101° (Benzol-Petroläther); *O,N*-Dibenzoylverbindung: Prismen, Schmp. 151–152° (Benzol).

o-Nitro-benzoesäure: Zu 150 g Natriumhydroxyd in 350 ccm Wasser und 15.1 g *o*-Nitro-benzoesäure in 100 ccm Methanol wurden 20 g Silicium zugesetzt. Nach Abkühlen wurde wie üblich angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat im Kutscher-Stuedel mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherrückstand (4.6 g) konnten durch Salzsäure 3.4 g Anthranilsäure (27.5% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 145°, abgetrennt werden. Die restlichen 1.2 g erwiesen sich als unveränderte *o*-Nitro-benzoesäure, Schmp. und Misch-Schmp. 148°. Der nach dem Ansäuern der alkalischen Reaktionslösung abgesaugte Rückstand wurde mit Alkohol im Soxhlet extrahiert, der Alkohol abdestilliert, mitgelöstes Natriumchlorid und -acetat mit Wasser entfernt und der Rückstand getrocknet (6.2 g). 3 g dieser Substanz wurden mit Dimethylsulfat und Alkali verestert, die Ester in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der Säule wurden folgende Substanzen isoliert: (Die angegebenen Prozentzahlen sind für die Gesamtmenge der entsprechenden Säuren berechnet.)

0.8 g *o,o'*-Azobenzoesäure-dimethylester (12.3% d. Th.); rote Nadeln, Schmp. 101° (Methanol).

1.9 g *o,o'*-Azoxybenzoesäure-dimethylester (27.8% d. Th.); farblose Nadeln, Schmp. 116° (Methanol).

p-Nitro-benzoesäure: Zu 150 g Natriumhydroxyd in 350 ccm Wasser und 15.3 g *p*-Nitro-benzoesäure in 50 ccm Alkohol wurden 20 g Silicium zugesetzt. Nach dem Abkühlen wurde wie üblich angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat konnten durch Ätherextraktion im Kutscher-Stuedel 0.4 g unumgesetzte *p*-Nitro-benzoesäure (2.6% d. Th.) erhalten werden; nach Sublimation i. Wasserstrahlvak. Schmp. und Misch-Schmp. 240°. Der Rückstand der Sublimation ergab 0.7 g *p*-Amino-benzoesäure (5.5% d. Th.), Schmp. 185° (aus Wasser); Acetylderivat: Nadeln, Schmp. 250° (verd. Alkohol). Der Filtrerrückstand wurde mit Pyridin extrahiert, das Pyridin abdestilliert und die zurückbleibende Substanz mit 150 ccm Wasser erwärmt. Nach Absaugen und Trocknen blieben 10.8 g zurück. Aus 4 g hiervon ließen sich durch Sublimation 0.8 g *p*-Nitro-benzoesäure (14% d. Th.) abtrennen. Die restlichen 3.2 g wurden nach Veresterung mit Dimethylsulfat und Alkali in 150 ccm Benzol gelöst und an basischem Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der Säule konnten folgende Verbindungen erhalten werden: (Die angegebenen Prozentzahlen sind für die Gesamtmenge der entspr. Säuren berechnet.)

0.9 g *p,p'*-Azobenzoesäure-dimethylester (17.8% d. Th.); rote Nadeln, Schmp. 240° (Eisessig).

2.2 g *p,p'*-Azoxybenzoesäure-dimethylester (41% d. Th.); hellgelbe Nadeln, Schmp. 202° (Eisessig).

o-Nitro-anisol: Zu 100 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser und 15.2 g *o*-Nitro-anisol in 50 ccm Methanol wurden 15 g Silicium zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt und nach Abdampfen des Benzols bei 14 Torr destilliert. Bei 106–110° gingen etwa 2 ccm orangefarbenes Öl über. Mit Salzsäure ließen sich hieraus 0.3 g *o*-Anisidin (2.5% d. Th.) als Hydrochlorid abtrennen; Acetylderivat: Nadeln, Schmp. 83° (Wasser). Der Rest des Öls erwies sich als unumgesetztes *o*-Nitro-anisol

(1.4 g = 9% d. Th.), das mit Zink und Natronlauge zu *o,o'*-Azoanisol reduziert wurde; orangefarbene Prismen, Schmp. 151–152° (Methanol). Der Rückstand der Vakuumdestillation wurde in 250 ccm Benzol gelöst und hiervon 150 ccm an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der Säule konnten folgende Substanzen isoliert werden:

1.9 g *o,o'*-Azoanisol (15.8% d. Th.); orangefarbene Prismen, Schmp. 150–152° (Methanol); nach Reduktion mit Zink und Natronlauge und Benzidinumlagerung mit Salzsäure: 3.3'-Dimethoxy-benzidin, farblose Blättchen, Schmp. 132° (verd. Alkohol).

8.1 g *o,o'*-Azoxyanisol (63.3% d. Th.); orangefarbene Prismen, Schmp. 80–81° (Methanol); durch Reduktion und Umlagerung: 3.3'-Dimethoxy-benzidin, Schmp. 132° (verd. Alkohol).

m-Dinitro-benzol: Zu 100 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser und 10 g *m*-Dinitrobenzol in 200 ccm Methanol wurden 30 g Silicium zugegeben, das rohe Reduktionsgemisch mit 300 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt und nach Abdestillieren des Benzols 1 g gelbbraune Substanz erhalten. Aus der alkalisch-wäßrigen Phase blieben nach Filtrieren und Trocknen 5.4 g braunes Pulver. Aus dem Filtrat konnten mit Benzol im Kutscher-Stuedel nochmals 1.3 g gewonnen werden. Die vereinigten festen Produkte wurden mit Benzol an Aluminiumoxyd heiß chromatographiert⁵). Es bildeten sich keine scharfen Zonen. Insgesamt wurden 1.7 g vom Schmp. 140–146° isoliert. Die Identifizierung gelang nicht. Die Hauptmenge der Substanz, ungefähr 6 g, blieb ungelöst über der Aluminiumoxydschicht zurück. Sie löste sich nur in Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

α -Naphthol: Zu 150 g Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser und 15 g α -Naphthol in 100 ccm Alkohol wurden 30 g Silicium zugegeben. Nach Beendigung der Reduktion wurde der Alkohol abdestilliert, die Restlösung mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag scharf abgesaugt. Nach Extraktion mit Äther im Soxhlet blieb nach Verdampfen des Äthers ein schwarzbrauner Rückstand, der in eben salzsaurem wäßr. Suspension mit Wasserdampf abgeblasen wurde. Hierbei konnten 6.5 g nicht umgesetztes α -Naphthol (43.3% d. Th.) zurückerhalten werden. Im Destillationskolben blieb ein beim Erkalten festes, schwarzbraunes Harz (7.8 g), das nicht näher untersucht wurde.

Redukt. von *o*-Nitro-anisol zur Hydrazoverbindung: Zu 100 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser und 10.1 g *o*-Nitro-anisol in 200 ccm Methanol wurden 36 g Silicium zugesetzt. Nach Beendigung der Reduktion wurden durch den Rückflußkühler 200 ccm Benzol zu der fast farblos gewordenen Lösung gegeben, weiter erhitzt und nach 10 Min. unter Einleiten von CO₂ abgekühlt. Unter CO₂ wurde die Benzolschicht abgetrennt und das Lösungsmittel im schwachen Vakuum abgedampft. Als Rückstand blieben 7.7 g *o,o'*-Hydrazoanisol (94.4% d. Th.); farblose Blättchen, Schmp. 101–102° (Methanol); nach Benzidinumlagerung: 3.3'-Dimethoxy-benzidin, Schmp. 132° (Alkohol).

Redukt. von α -Nitro-naphthalin mit Ferrosilicium: Zu 100 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser und 15 g α -Nitro-naphthalin in 100 ccm Alkohol wurden 15 g Ferrosilicium (3.7% Fe und 92.3% Si) zugegeben. Nach der Reaktion wurde vom ungelösten Ferrosilicium abgesaugt und im Filtrat eine schwarze Schicht von der wäßrigen Lösung abgetrennt. Mit Benzol-Alkohol wurde die alkalische Phase mehrmals ausgeschüttelt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit der schwarzen Schicht vereinigt, und nach dem Abdestillieren blieben 16.5 g eines schwarzbraunen Pulvers zurück, das noch anorganisches Material enthielt. Die Substanz wurde mit Benzol aufgekocht und heiß chromatographiert. Mit heißem Benzol wurden 0.3 g 1.1'-Azonaphthalin (2.5% d. Th.) durchgewaschen; Schmp. 189° (Eisessig); mit konz. Schwefelsäure tiefblaue Färbung⁶). Aus der Säule wurden noch 0.4 g 1.1'-Azoxynaphthalin (3.1% d. Th.) isoliert; rotbraune Kristalle, Schmp. 125–126° (Alkohol); mit konz. Schwefelsäure rotviolette Färbung, die langsam blau wurde⁷). Weitaus der größte Teil der zur Chromatographie verwendeten Menge blieb ungelöst am Kopf der Säule zurück.

⁵) R. Meier u. J. Fletschinger, *Angew. Chem.* **68**, 373 [1956].

⁶) R. Nietzki u. O. Goll, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **18**, 297 [1885].

⁷) W. M. Cumming u. J. K. Steel, *J. chem. Soc. [London]* **128**, 2464 [1923].