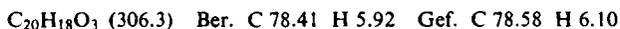


stand in 3 ccm Hexan (Sdp. 60 – 69°) heiß gelöst. Im Eisschrank schieden sich daraus 200 mg (53 %) rohes Lonchocarpin vom Schmp. 103° aus. Durch Umkristallisieren aus 6 ccm Methanol wurden 130 mg und aus der Mutterlauge noch weitere 25 mg reine Substanz erhalten. *Lonchocarpin* (1) kristallisiert aus Petroläther oder aus Methanol in langen gelben Plättchen vom Schmp. 110°. Es läßt sich bei 100 – 110° Luftbadtemp./0.2 Torr sublimieren. In Äthanol gibt es eine grünbraune Eisenchloridreaktion, in konz. Schwefelsäure Rotfärbung.



Eigenschaften von Lonchocarpin

natürlich	synthetisch
Gelbe Plättchen aus Methanol Grün-braune Eisenchloridreaktion Schmp. 108°	Gelbe Plättchen aus Methanol Grün-braune Eisenchloridreaktion Schmp. 110°
Misch-Schmp. 108° ⁸⁾	

UV-Spektrum in Methanol⁸⁾

$\lambda_{\text{max } 1}$: 350 m μ ; ϵ = 27 500, 27 600
$\lambda_{\text{max } 2}$: 300 m μ ; ϵ = 23 200, 23 200
$\lambda_{\text{max } 3}$: 229 m μ ; ϵ = 22 800, 22 000
$\lambda_{\text{min } 1}$: 317 m μ ; ϵ = 19 000, 19 000
$\lambda_{\text{min } 2}$: 235 m μ ; ϵ = 4 900, 4 900

HERMANN KÄMMERER, LEOPOLD HORNER und HERWIG BECK¹⁾

Die hydrierende Dehalogenierung aromatischer Halogenverbindungen mit Raney-Nickel und Alkali

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 26. März 1958)

Halogensubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie halogenierte Aniline, Dimethylanilin, Phenole, Anisole, Naphthole, Benzoesäuren, Pyridine und Chinoline lassen sich bei Zimmertemperatur mit Raney-Nickel in Gegenwart äquivalenter Menge an Basen in guter Ausbeute und stets reproduzierbar hydrierend enthalogenieren. Bei gleichwertig substituierten Dihalogenverbindungen können die Halogenatome in Abhängigkeit von der Menge an vorgelegter Base schrittweise entfernt werden.

Bekanntlich haben M. BUSCH²⁾ und etwa gleichzeitig C. KELBER³⁾ beobachtet, daß organisch gebundenes Halogen an Palladium- bzw. Nickelkontakten durch Wasserstoff ausgetauscht werden kann. Diese Hydrierverfahren hatten jedoch den Nachteil

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. Univ. Mainz 1956.

²⁾ M. BUSCH und H. STÖVE, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1063 [1916].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 305 [1917]; **54**, 2255 [1921].

Hydrierende Enthalogenerung aromatischer Verbindungen in Abhängigkeit von Natur und Stellung verschiedener Substituenten bei Zimmertemperatur

Nr.	Halogenverbindung	Mol H ₂ pro Mol Substrat	Mol ionogenes Halogen	Hydrier- dauer in Min.	Ausb. an Hydrierungs- produkt in %
a) <i>Chlorierte Benzole</i>					
1	Chlorbenzol	1.00	1.00	30	32 Benzol
2	<i>p</i> -Dichlorbenzol *)	1.02	1.04	25	44 <i>p</i> -Dichlorbenzol, ~ 50 Benzol
b) <i>Phenole</i>					
3	<i>o</i> -Brom-phenol	0.98	—	210	82 Phenol
4	<i>m</i> -Brom-phenol	1.03	1.00	300	84 Phenol
5	<i>p</i> -Brom-phenol	0.99	1.00	25	84 Phenol
c) <i>Anisole</i>					
6	<i>o</i> -Chlor-anisol	1.00	1.00	55	90 Anisol
7	<i>m</i> -Chlor-anisol	1.00	1.00	75	88 Anisol
8	<i>p</i> -Chlor-anisol	1.00	1.00	65	88 Anisol
d) <i>Aniline</i>					
9	<i>o</i> -Chlor-anilin	1.00	1.00	50	91 Anilin
10	<i>m</i> -Chlor-anilin	1.00	1.00	55	90 Anilin
11	<i>p</i> -Chlor-anilin	1.00	1.00	70	90 Anilin
12	<i>o</i> -Brom-anilin	1.00	1.00	45	90 Anilin
13	<i>m</i> -Brom-anilin	1.00	1.00	50	91 Anilin
14	<i>p</i> -Brom-anilin	1.00	—	60	85 Anilin
e) <i>N,N-Dimethylaniline</i>					
15	<i>p</i> -Chlor-dimethylanilin	1.00	1.00	50	85 Dimethylanilin
16	<i>p</i> -Brom-dimethylanilin	1.00	1.00	25	85 Dimethylanilin
f) <i>Benzoensäuren</i> **)					
17	<i>o</i> -Chlor-benzoensäure	0.93	0.94	360	91 Benzoensäure
18	<i>m</i> -Chlor-benzoensäure	0.64	0.64	360	64 Benzoensäure
19	<i>p</i> -Chlor-benzoensäure (K-Salz)	0.82	0.82	300	82 Benzoensäure
g) <i>Naphthaline</i>					
20	1-Brom-naphthalin	1.00	1.00	35	98 Naphthalin
21	2-Brom-naphthalin	1.00	1.00	30	97 Naphthalin
h) <i>Phenanthren</i>					
22	9-Brom-phenanthren	1.00	1.00	25	90 Phenanthren
i) <i>Chlormethylverbindung</i>					
23	1-Chlormethyl-naphthalin	1.00	1.00	30	87 1-Methyl- naphthalin
j) <i>Naphthole</i>					
24	2-Chlor-naphthol-(1)	1.00	1.00	50	98.6 Naphthol
25	4-Chlor-naphthol-(1)	1.00	1.00	40	98.7 Naphthol
26	1-Chlor-naphthol-(2)	1.00	1.00	45	98.6 Naphthol
27	1-Brom-naphthol-(2)	1.00	1.00	495	98.8 Naphthol
28	6-Brom-naphthol-(2)	1.00	1.00	25	98.9 Naphthol
k) <i>Pyridine</i>					
29	2-Brom-pyridin	1.00	1.00	30	98.4 Pyridin
30	3-Brom-pyridin	1.00	1.00	40	98.7 Pyridin
31	4-Brom-pyridin	1.00	1.00	35	98.6 Pyridin
l) <i>Chinolin</i>					
32	2-Chlor-4-methyl-chinolin	1.00	1.00	50	94.6 Lepidin
m) <i>Hydroxychinolinsulfonsäure</i>					
33	7-Jod-8-hydroxy-chinolin- sulfonsäure-(5) (K-Salz)	1.00	1.00	780	95.4 8-Hydroxy- chinolin-sulfon- säure-(5)

*) Aus Gründen der Löslichkeit wurde von dem Standardansatz abgewichen.

**) Auf 10 mMol Substrat: 2g Raney-Nickel und 20 mMol KOH in Methanol.

mangelnder Reproduzierbarkeit^{4, 5)}. Schließlich konnten diese Schwierigkeiten mit Hydrazin als Wasserstoffquelle beseitigt werden^{4, 6)}. M. M. PATY⁷⁾ empfahl erstmalig für die hydrierende Enthalogenieierung Raney-Nickel in Kombination mit Alkali. W. F. WHITMORE⁸⁾ sowie H. KÄMMERER und M. GROSSMANN⁹⁾ zeigten, daß bereits äquivalente Mengen an Alkali zur hydrierenden Entfernung von Halogen ausreichen. Auch die Raney-Legierung selbst kann im alkalischen Medium zur hydrierenden Halogensubstitution herangezogen werden¹⁰⁾, jedoch werden bei dieser Arbeitsweise auch andere reduzierbare Gruppierungen, z. B. Hydroxymethylgruppen verändert¹¹⁾. Arbeitet man jedoch in Gegenwart äquivalenter Mengen von Alkali, in Methanol bzw. Dioxan-Methanol (bis 2.5 : 1 Vol.)⁸⁾ oder auch Wasser, so wird bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck unter Erhaltung der Hydroxymethylgruppen lediglich das Halogen entfernt. In Gegenwart von Alkali sind auch Benzyläther¹²⁾ gegen den Angriff von Wasserstoff resistent. Wie in der vorliegenden Untersuchung gezeigt werden soll, läßt sich bei gleichwertig gebundenem Halogen der Enthalogenieierungsgrad durch die Menge an Alkali einstellen. So können 2.6-Dijod-*p*-kresol und 2.6-Dijod-*p*-hydroxy-benzoessäure nach Zugabe von 1 Äquiv. Alkali in die Monojodverbindungen übergeführt werden. Aus 3.5-Dijod-*L*-tyrosin und 4-[3.5-Dijod-4-hydroxy-benzoyl]-phenylalanin¹³⁾ entstanden die Monojodverbindungen immer nur in schlechter Ausbeute und im Gemisch mit Ausgangsmaterial und jodfreier Aminosäure.

Die vorstehende Tabelle zeigt, daß Chlor bzw. Brom und Jod weitgehend unabhängig von der Natur anwesender funktioneller Gruppen — auch aus der Bindung an Heterocyclus¹⁴⁾ — hydrierend abgelöst werden können. Im allgemeinen wird Brom leichter als Chlor durch Wasserstoff ersetzt.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBERWERKEN HOECHST danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen, der DEUTSCHEN GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT für die Spende von Raney-Nickel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Standardansatz: Jeweils 0.1 Mol der halogenhaltigen Verbindung wurde in 30 ccm Methanol gelöst oder suspendiert und mit 100 ccm 1*n* methanol. KOH versetzt. Diese Lösung oder Suspension ließ man zu einer Aufschlammung von 19 g methanolfeuchtem Raney-Nickel in 70 ccm Methanol zufließen, nachdem das Raney-Nickel mit Wasserstoff gesättigt worden war. Wasserstoffverbrauch, Hydrierdauer, Anzahl der abgespaltenen Halogenatome und Ausbeute des Hydrierungsproduktes sind aus der Tab. zu entnehmen.

4) M. BUSCH, Z. angew. Chem. **38**, 519 [1925].

5) M. BUSCH und W. WEBER, J. prakt. Chem. N. F. **146**, 1 [1936].

6) M. BUSCH, Angew. Chem. **47**, 536 [1934]. 7) Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1600 [1938].

8) W. F. WHITMORE und A. J. REVUKAS, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1687 [1940].

9) Chem. Ber. **86**, 1492 [1953].

10) E. SCHWENK, D. PAPA und H. GINSBERG, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **15**, 576 [1943].

11) S. R. FINN und J. W. G. MUSTY, J. : ppl. Chem. **2**, 88 [1952].

12) M. M. QUELET und J. DUCASSE, Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 466 [1939].

13) L. HORNER und H. H. G. MEDEM, Chem. Ber. **85**, 520 [1952].

14) 2.6.8-Trichlor-purin konnte nicht zu Purin dehalogeniert werden.

Aufarbeitung: Die Reaktionsansätze wurden abgesaugt, die Rückstände (Nickel und Kaliumhalogenid) mehrmals mit Methanol gewaschen und die Filtrate den individuellen Eigenschaften der dehalogenierten Verbindungen entsprechend aufgearbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden durch Misch-Schmp., Sdp., Brechungsindex oder durch Darstellung geeigneter Derivate identifiziert. Das im Filtrationsrückstand und in der methanol. Lösung als Salz vorhandene, ionogene Chlor wurde nach MOHR bestimmt.

Hydrierende Entbromierung der drei isomeren Monobrompyridine: Eine Lösung von jeweils 73.4 mMol Brompyridin in 22 ccm Methanol und 73 ccm 1 *n* methanol. KOH ließ man zu 14 g mit Wasserstoff gesättigtem Raney-Nickel in 50 ccm Methanol zufließen und hydrierte, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Das Filtrat wurde mit 2 *n* H₂SO₄ angesäuert, eingedampft, der Rückstand mit 40-proz. NaOH versetzt und das entstandene Pyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Pyridin wurde im Destillat durch Titration quantitativ bestimmt und durch Pikrat und Hydrochlorid-Quecksilberchlorid-Doppelsalz¹⁵⁾ identifiziert.

Hydrierende Entfernung eines Jodatoms aus aromatischen Dijodverbindungen

*2-Jod-*p*-kresol aus 2,6-Dijod-*p*-kresol:* 0.02 Mol 2,6-Dijod-*p*-kresol wurden in 60 ccm Methanol gelöst und mit 0.02 Mol 1 *n* methanol. KOH versetzt. Vorgelegt wurden 10 g Raney-Nickel in 60 ccm Methanol. Es wurden 1.11 Moll. Wasserstoff aufgenommen und 1.08 Äquiv. ionogenes Jod abgespalten.

Die aushydrierte Reaktionslösung mit p_H 5–6 wurde wie üblich aufgearbeitet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert. Es gingen zuerst 86 % 2-Jod-*p*-kresol als Öl über (Sdp.₁₂ 119°), das als *p*-Nitro-benzoyl-derivat (Schmp. 102°) charakterisiert wurde. Das *p*-Nitrobenzoat eines nach C. WILLGERODT und A. KORNBLUM¹⁶⁾ dargestellten 2-Jod-*p*-kresols zeigte denselben Schmp. und mit unserem Präparat keine Depression.

Gegen Ende der Wasserdampfdestillation gingen noch 1.5 % unverändertes Ausgangsmaterial über.

3-Jod-4-hydroxy-benzoesäure aus 3,5-Dijod-4-hydroxy-benzoesäure: 0.02 Mol 3,5-Dijod-4-hydroxy-benzoesäure wurden in 150 ccm Methanol gelöst und mit 0.02 Mol 1 *n* methanol. KOH versetzt. Vorgelegt wurden 10 g Raney-Nickel in 100 ccm Methanol. Es wurden 1.08 Moll. Wasserstoff aufgenommen und 1.23 Äquiv. ionogenes Jod abgespalten.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein krist. Rückstand, der, aus Wasser umkristallisiert, bei 168° schmolz und mit einer nach R. PELTZER¹⁷⁾ dargestellten 3-Jod-4-hydroxy-benzoesäure keine Depression ergab. Ausb. 78 % d. Th. Aus dem in Wasser unlöslichen Anteil wurden nach Lösen in 2 *n* Na₂CO₃ mit 2 *n* HCl 3 % an unverändertem Ausgangsmaterial abgeschieden.

¹⁵⁾ A. LADENBURG, Liebigs Ann. Chem. **247**, 4 [1888].

¹⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] **39**, 296 [1889].

¹⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **146**, 288 [1868].