

## THEODOR SEVERIN und REINOLD SCHMITZ

## Umsetzung von Nitroaromaten mit Natriumborhydrid

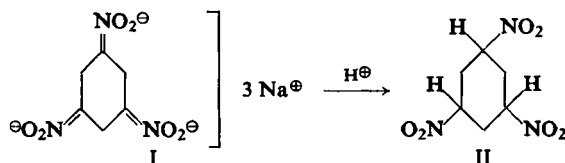
Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 5. Dezember 1961)

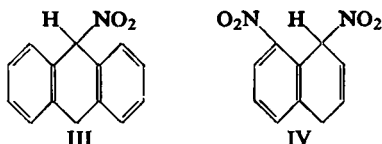
Einige Polynitroaromaten lassen sich mit Natriumborhydrid in guter Ausbeute zu den entsprechenden Nitrocyclohexanen bzw. Nitrocyclohexenen umsetzen.

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns (Th. S.) über eine Umsetzung von 1.3.5-Trinitro-benzol mit Alkylmagnesiumbromiden zu salzartigen Verbindungen, die beim Ansäuern 1.3.5-Trialkyl-2.4.6-trinitro-cyclohexane ergaben<sup>1)</sup>. Analog konnte durch Anlagerung von Phloroglucin an die Doppelbindungen des 1.3.5-Trinitro-benzols eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung beider Ringe unter gleichzeitigem Übergang in die hydroaromatische Reihe erreicht werden<sup>2)</sup>.

Diese Befunde bildeten den Ausgangspunkt zu Untersuchungen über die Anlagerung von Hydridionen an Polynitroaromaten. Für derartige Umsetzungen erscheint besonders Natriumborhydrid geeignet, da es sich mit Nitrogruppen, insbesondere *aci*-Nitrogruppen nur langsam umsetzt. Tatsächlich reagiert 1.3.5-Trinitro-benzol mit Natriumborhydrid in Methanol/Wasser rasch und quantitativ zu einem farblosen Salz (I), aus dem mit Säuren 1.3.5-Trinitro-cyclohexan (II) entsteht. Die Konstitution der kristallinen, bei 125° schmelzenden Verbindung ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem UV- und IR-Spektrum. Über die sterische Anordnung der Nitrogruppen kann vorläufig nichts ausgesagt werden.



Auch bei polycyclischen Nitroaromaten läßt sich mit Natriumborhydrid Kernreduktion erreichen. So entsteht aus 9-Nitro-anthracen das 9-Nitro-9.10-dihydro-anthracen (III), das leicht, besonders beim Umkristallisieren aus polaren Lösungsmitteln, in Anthracen übergeht. Die Konstitution ergibt sich wieder aus der Elementaranalyse, dem UV- und IR-Spektrum.



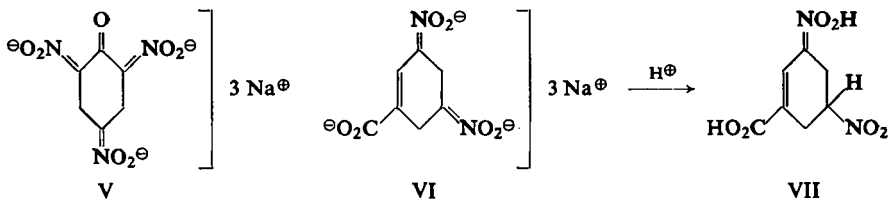
In fast quantitativer Ausbeute läßt sich 1.8-Dinitro-naphthalin in Dinitrodihydro-naphthalin (IV) überführen.

1) Angew. Chem. 70, 745 [1958].

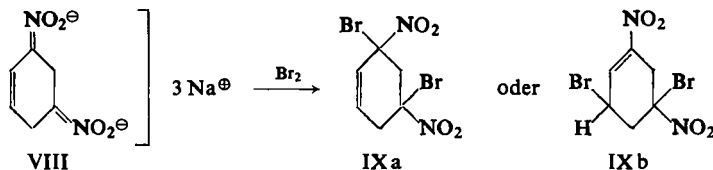
2) Th. SEVERIN, Chem. Ber. 90, 2898 [1957]; 92, 1517 [1959].

Besonders leicht entsteht aus Natriumpikrat und Natriumborhydrid ein gut kristallisierendes Salz. Wie nach der angenommenen Struktur (V) zu erwarten, liegt das langwelligste Absorptionsmaximum dieser Substanz bei  $390\text{ m}\mu$  an der gleichen Stelle wie das des Dinatriumsalzes des  $\alpha,\alpha'$ -Dinitro-cyclohexanon, während Natriumpikrat erst bei  $355\text{ m}\mu$  maximale Absorption zeigt.

Das durch analoge Reaktion aus 3,5-Dinitro-benzoesäure erhaltene Salz VI ergibt mit Säuren eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6$ , deren langwelligstes Absorptionsmaximum in stark verdünnter wäßriger Lösung überraschenderweise bei  $320\text{ m}\mu$  liegt und damit die gleiche Absorption zeigt wie das zugrunde liegende Salz. Da außerdem die fragliche Substanz bei der Titration zwei Äquivalente Natronlauge verbraucht, wird die Struktur VII angenommen.



Ähnlich glatt lassen sich andere Dinitrobenzolderivate reduzieren. Dabei entstehen zunächst infolge der Anlagerung nur eines Hydridions an den Kern tief violette Färbungen. Durch Addition eines zweiten Hydridions an die Nitroverbindung erhält man fast farblose Lösungen. Bei Dinitrobenzol selbst macht die Umsetzung des durch Reduktion erhaltenen Salzes VIII mit Säuren Schwierigkeiten. Mit Brom hingegen wird in guter Ausbeute eine Dibromverbindung der Struktur IXa oder IXb erhalten.



Auch durch Umsetzung mit Piperidin, Formaldehyd und Essigsäure läßt sich VIII in eine gut kristallisierende Mannich-Base der Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$  überführen. Hierüber, wie auch über ähnliche Reaktionen von Dinitrobenzolderivaten und weitere Reduktionen in der Naphthalin-Reihe soll demnächst berichtet werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.3.5-Trinitro-cyclohexan (II)*: Einer Lösung von 2 g Natriumborhydrid in 25 ccm Wasser und 25 ccm Methanol läßt man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 2 g *Trinitrobenzol* in 10 ccm Tetrahydrofuran langsam zutropfen. Danach wird mit wäßr. Weinsäurelösung angesäuert, das abgeschiedene Öl in Methylchlorid aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Methylchlorids i. Vak. kristallisiert man aus Isopropylalkohol um. Die in einer Ausbeute von 40% erhaltenen farblosen Kristalle schmelzen bei  $125^\circ$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$  (219.2) Ber. C 32.88 H 4.14 N 19.18 Gef. C 32.68 H 4.34 N 18.88

*9-Nitro-9,10-dihydro-anthracen (III)*: Zu 1 g Natriumborhydrid in 50 ccm Dimethylformamid gibt man langsam 2 g *9-Nitro-anthracen* in 50 ccm Dimethylformamid, verrührt dann mit saurem Ionenaustauscher im Überschuß und fällt dann das Reaktionsprodukt aus der abgetrennten Flüssigkeit durch Zugabe von Wasser kristallin aus. Es kann aus seiner Lösung in Methylenchlorid mit Petroläther gefällt werden. Farblose Kristalle, Schmp. 105°, Ausb. 60% d. Th.

$C_{14}H_{11}NO_2$  (225.2) Ber. C 74.65 H 4.92 Gef. C 75.12 H 4.92

*1,8-Dinitro-1,4-dihydro-naphthalin (IV)*: 4 g *1,8-Dinitro-naphthalin* in 60 ccm Tetrahydrofuran und 30 ccm Methanol werden unter Eiskühlung nach und nach mit 4 g festem Natriumborhydrid versetzt. Danach gibt man einen Überschuß an Wasser zu und säuert mit Essigsäure an. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird mit Methylenchlorid aufgenommen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand mehrfach aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 84°, Ausb. 78% d. Th.;  $\lambda_{max}$  254 m $\mu$ .

$C_{10}H_8N_2O_4$  (220.2) Ber. C 54.55 H 3.66 Gef. C 54.44 H 3.78

*Pikrinsäure und Natriumborhydrid*: Einer Lösung von 4 g Pikrinsäure in 150 ccm 1-proz. Natronlauge wird eine Lösung von 2.8 g Natriumborhydrid in 20 ccm Wasser langsam zugefügt. Dabei soll die Temperatur etwa 20° nicht übersteigen. Das entstandene Salz ist mit Methanol fällbar. Zur Kristallisation löst man kalt in Wasser, versetzt mit Methanol bis zur gerade bleibenden Trübung und läßt einige Stunden bei 0° stehen.

$Na_3C_6H_4N_3O_7$  (299.1) Ber. Na 23.07 Gef. Na 22.87

*3-aci-Nitro-5-nitro-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (VII)*: Zu einer Lösung von 900 mg Natriumhydroxyd und 4 g *3,5-Dinitro-benzoessäure* in 40 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 200 mg Natriumborhydrid in 2 ccm Wasser. Man wartet, bis die Reaktion plötzlich heftig einsetzt und fügt dann unter Kühlung mit Eiswasser weiter 1.8 g Natriumborhydrid in 8 ccm Wasser hinzu. Das entstandene Salz wird mit Methanol gefällt. Durch Zusatz von Äthanol zur wäßrigen Lösung erhält man Kristalle. Die so gereinigte Substanz wird in wenig Wasser gelöst, mit überschüss. Essigsäure und 10 Min. danach mit Salzsäure versetzt. Im Eisschrank fallen schwach gelbliche Kristalle aus, die in Methanol gelöst und mit Wasser gefällt werden. Schmp. etwa 145° (Zers.); Ausb. 60% d. Th.

$C_7H_8N_2O_6$  (216.2) Ber. C 38.89 H 3.73 Gef. C 38.90 H 3.97

*Dibrom-dinitro-cyclohexen (IXa bzw. IXb)*: 4 g *m-Dinitrobenzol* in 30 ccm Formamid und 20 ccm Methanol werden unter kräftigem Schütteln innerhalb von 20 Min. mit 3.4 g festem Natriumborhydrid versetzt. Die Temperatur soll dabei 18° nicht übersteigen. Nach weiteren 30 Min. wird mit 100 ccm Äthanol versetzt und das entstandene Salz mit überschüss. Isopropylalkohol ausgefällt. Man saugt ab, löst in reichlich Wasser und gibt unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 2.3 ccm *Brom* in Methanol hinzu. Die Methylenchloridausschüttelung des Reaktionsproduktes wird mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand ergibt bei der Destillation bei 90 bis 100°/0.5 Torr ein blaßgelbes Öl in einer Ausbeute von etwa 55% d. Th.

$C_6H_6Br_2N_2O_4$  (330.0) Ber. C 21.81 H 1.83 Br 48.44 N 8.48  
Gef. C 21.90 H 1.90 Br 48.34 N 8.21