

HORST SCHRÖDER, URSULA SCHWABE und HANS MUSSO

Die Hydrierung von 1-Nitro-2-cyan-naphthalin zum Amid und Nitril der 1-Amino-naphthoesäure-(2)

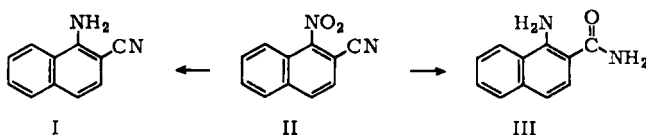
Aus den Chemischen Instituten der Universität Marburg/Lahn und der Ruhr-Universität Bochum¹⁾

(Eingegangen am 17. Februar 1965)

Die Hydrierung von 1-Nitro-2-cyan-naphthalin mit Platin in Äthanol ergibt 1-Amino-naphthoesäure-(2)-amid, mit Palladium in Dioxan dagegen 1-Amino-2-cyan-naphthalin.

Eine frühere Mitteilung²⁾ hat gezeigt, daß allgemein bei der Hydrierung von *o*-Nitro-nitrilen das intermediär auftretende Hydroxylamino-nitril in Äthanol zum 3-Amino-anthranil cyclisiert, und daß dieses dann weiter zum *o*-Amino-säureamid hydriert wird. In Dioxan unterbleibt jedoch der Ringschluß und das *o*-Amino-nitril ist das Hydrierungsprodukt.

In dieser Arbeit wird geprüft, ob diese Verhältnisse auch für 1-Nitro-2-cyan-naphthalin (II) zutreffen, das bereits von RUPE und METZGER³⁾ mit Nickel in Äthanol/Essigester/Wasser-Gemischen hydriert worden ist. Sie isolierten dabei eine Verbindung vom Schmp. 191–192°, die sie mit dem Produkt identifizierten, das FRIEDLÄNDER und LITTNER⁴⁾ bei der Reduktion von II mit Zink in Eisessig erhalten hatten. Beide Arbeitskreise hielten diese Verbindung für 1-Amino-2-cyan-naphthalin; das eingangs Gesagte, der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit in Benzol sprechen jedoch dagegen.



Hydriert man II in Äthanol mit Platin, Palladium oder Raney-Nickel, so erhält man tatsächlich wie bei der Reduktion mit Zink in Eisessig die angegebene Verbindung vom Schmp. 194–195°, die sich jedoch durch die Analyse und das IR-Spektrum eindeutig wie erwartet als 1-Amino-naphthoesäure-(2)-amid (III) zu erkennen gibt: Amid-NH₂ 3538, 3422/cm; Amino-NH₂ 3502, 3292/cm; Amid-C=O 1632/cm; keine Nitrilbande⁵⁾.

Bei der Hydrierung von II mit Palladium in Dioxan isoliert man mit 79% das bei 107–108° schmelzende und in Benzol viel leichter lösliche 1-Amino-2-cyan-naphthalin

¹⁾ Derzeitige Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 7.

²⁾ H. MUSSO und H. SCHRÖDER, Chem. Ber. **98**, 1562 [1965].

³⁾ H. RUPE und A. METZGER, Helv. chim. Acta **8**, 838 [1925].

⁴⁾ P. FRIEDLÄNDER und S. LITTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 328 [1915].

⁵⁾ Bandenzuordnung vgl. I. c. ²⁾.

(I). Die Analyse und die IR-Banden bei 3505, 3407 (NH_2) und 2212/cm ($\text{C}\equiv\text{N}$) beweisen die Konstitution. Ferner wurde I alkalisch zu III hydrolysiert. Über Platin als Katalysator erhält man in Dioxan jedoch hauptsächlich III und nur Spuren I.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung; H. S. dankt dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 in CCl_4 , 10^{-3} m, 5 cm Schichtdicke, mit CCl_4 kompensiert.

1-Amino-naphthoesäure-(2)-amid (III)

a) Aus 500 mg 1-Nitro-2-cyan-naphthalin (II) erhielt man bei der Reduktion nach l. c.⁴⁾ mit Zink in Eisessig 350 mg (75%) hellgraue Kristalle (Äthanol/Benzol oder Benzol/Cyclohexan) vom Schmp. 193–193.5°, die bei 150° i. Hochvak. zu einem farblosen Präparat sublimierten.

b) 130 mg II hydrierte man in 50 ccm Äthanol mit 50 mg PtO_2 (vorhydriert) bei 20°, wobei während 1.7 Stdn. 50 ccm H_2 aufgenommen wurden. Der Rückstand aus der filtrierten und i. Vak. verdampften Lösung ergab wie oben 105.5 mg (87%) hellbraune Nadeln vom Schmp. 194–195°, die im IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit dem Präparat nach a) und c) übereinstimmten und zur Analyse sublimiert wurden. Bei der Hydrierung in Äthanol mit Raney-Nickel erhielt man 78%, mit Pd/ BaSO_4 (5-proz.) 72% III.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.05 a) Gef. C 71.20 H 5.37 N 15.25

b) Gef. C 71.10 H 5.58 N 14.90

IR-Banden (CCl_4): Amid- NH_2 3538, 3422/cm; Amino- NH_2 3502, 3292/cm; (KBr): $\text{C}=\text{O}$ 1632/cm.

c) 30.0 mg I, 3.0 mg Natriumhydroxyd und 60 mg Wasser erhitzte man im zugeschmolzenen Röhrchen 3 Stdn. auf 150°. Die erstarrte Schmelze wurde getrocknet und mit Benzol ausgekocht; aus dem eingeeengten Extrakt kristallisierten 18.6 mg (56%) fast farblose Nadeln, Schmp. 193°.

1-Amino-2-cyan-naphthalin (I): Bei der Hydrierung von 130 mg II mit 500 mg Pd/ BaSO_4 (5-proz.) in 50 ccm spektralreinem, trockenem Dioxan wurden innerhalb von etwa 3 Stdn. 46 ccm H_2 aufgenommen. Den Rückstand aus der filtrierten und i. Vak. abgedampften Lösung chromatographierte man mit Benzol an Kieselgel und eluierte eine breite hellgelbe Zone; braune Verunreinigungen blieben im oberen Säulenteil hängen. Der Abdampfrückstand des Eluates lieferte aus Benzol/Cyclohexan 87.6 mg (79%) hellbraune Nadeln vom Schmp. 107–108°. Die Sublimation i. Hochvak. bei 85° ergab hellgelbe Kristalle vom gleichen Schmp.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2$ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66 Gef. C 78.52 H 4.85 N 16.76

IR-Banden (CCl_4): NH_2 3505, 3407/cm; $\text{C}\equiv\text{N}$ 2212/cm.

Ist das Dioxan nicht sauber, so erhält man wechselnde Mengen I und III nebeneinander. Die Hydrierung von 130 mg II in 50 ccm Dioxan mit 50 mg PtO_2 lieferte 93 mg (77%) III, Schmp. 192–194°; aus der Mutterlauge konnten chromatographisch nur 2 mg I, Schmp. 107°, erhalten werden. [67/65]