

## Über eine verbesserte Methode zur Darstellung von p-Aminophenylelessigsäure

Von B. G. ZUPANČIČ und J. TRPIN

### Inhaltsübersicht

p-Aminophenylelessigsäure läßt sich in einfacher Weise gewinnen, in dem man das Natriumsalz der p-Nitrophenylelessigsäure mit Hydrazin in wäßriger Lösung unter katalytischer Einwirkung von RANEY-Nickel umsetzt. Die erzielten Ausbeuten sind praktisch quantitativ.

Nachdem D. BALCOM und A. FURST<sup>1)</sup> auf die Möglichkeit einer selektiven Reaktion von Nitroverbindungen mit Hydrazin in Anwesenheit von RANEY-Nickel hingewiesen hatten, gewann die von M. BUSCH und K. SCHULZ<sup>2)</sup> erstmalig über Edelmetall-Kontakt ausgeführte Reaktion präparative Bedeutung.

Zur Synthese von p-Aminophenylelessigsäure aus der entsprechenden Nitroverbindung sind verschiedene Reduktionsmittel, u. a. Ammoniumsulfid, Zinn/Salzsäure, oder Ferrosulfat/Ammoniak<sup>3-5)</sup> vorgeschlagen worden. Die besten Resultate wurden jedoch bis jetzt offensichtlich durch katalytische Hydrierung des (Äthyl) Esters über Platinoxid erzielt<sup>6)</sup>.

Es wurde nun gefunden, daß die Reduktion von p-Nitrophenylelessigsäure mittels in Hydrazin chemisch gebundenen Wasserstoffs in Anwesenheit von RANEY-Nickel seiner einfachen Ausführung und praktisch quantitativen Ausbeuten wegen den bis jetzt gebräuchlichen präparativen Methoden<sup>3-6)</sup> überlegen ist.

Es zeigt sich hierbei, daß die Umsetzung des Natriumsalzes der betreffenden Säure in wäßriger Lösung einen wesentlich günstigeren Verlauf gegen-

1) D. BALCOM u. A. FURST, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4334 (1903).

2) M. BUSCH u. K. SCHULZ, Ber. Chem. **62**, 1458 (1930).

3) B. RADISZEWSKI, Ber. Chem. **2**, 209 (1869); Ph. BEDSON, J. chem. Soc. (London) **37**, 92 (1880).

4) W. A. JACOBS u. M. HEIDELBERGER, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1437 (1917).

5) G. R. ROBERTSON, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 52 (1948).

6) F. FERBER u. H. BENDER, Ber. Chem. **72**, 839 (1939).

über der in bisher üblicher Weise ausgeführten Reaktion in Äthanol (oder Methanol) als Lösungsmittel aufweist.

Die in alkoholischer Lösung vorgenommene Reduktion erfordert mindestens 5 Mol Hydrazin pro Mol Säure, wobei eine Ausbeute von etwa 70% d. Th. erreicht wird.

Führt man dagegen die Umsetzung in alkalisch-wäßriger Lösung in Anwesenheit von RANEY-Nickel aus, werden Ausbeuten zwischen 98–99% d. Th. erreicht.

### Experimenteller Teil

Für die zur experimentellen Arbeit benötigten Chemikalien (p-Nitrophenylelessigsäure, Hydrazin-Hydrat, Essigsäure) wurden Präparate der Firma Dr. Theodor Schuchardt GmbH & Co., München eingesetzt.

RANEY-Nickel-Katalysator (Actimet HA) wurde von der Firma Dürrwächter-Doduco, Pforzheim, bezogen.

### Arbeitsvorschrift

90,5 g (0,5 Mol) p-Nitrophenylelessigsäure (F: 151,5–152,5 °C) werden mit 20 g Natriumhydroxid in 800 ml destilliertem Wasser gelöst und etwa 5% RANEY-Nickel (Actimet HA) zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wird im Verlauf von etwa 15 Minuten mit 64,5 ml (1,3 Mol) Hydrazinhydrat (100%) versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei 40 °C wird noch eine weitere Stunde am Rückfluß gerührt, wobei die anfangs entstandene Trübung vollkommen verschwindet. Die vom Katalysator heiß abgetrennte Lösung wird durch Filtrieren über Aktivkohle (G<sub>3</sub> Glasnutsche) entfärbt, auf die Hälfte eingedampft und mit 200 ml Essigsäure gefällt.

Ausbeute an p-Aminophenylelessigsäure 74,4 g (98,5% d. Th.); F.: 202 °C (F<sub>Lit</sub>: 200 bis 202 °C).

München, Forschungsabteilung der Fa. Dr. Theodor Schuchardt GmbH & Co.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1966.