

Über die elektrolytische Reduktion der aliphatisch gebundenen Nitrogruppe.

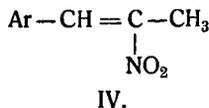
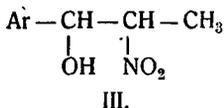
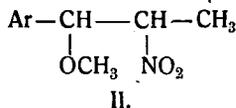
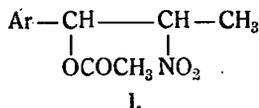
II. Mitteilung.

Von V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS
 (Eingeht an 19. II. 1944)

In einer früheren Mitteilung (1) wurde die elektrolytische Reduktion verschiedener Verbindungen besprochen, die eine aliphatisch gebundene Nitrogruppe enthalten und an Hand eines eigenen Versuchsmaterials, sowie einiger Literaturangaben gezeigt, dass die Methode sehr gute Dienste leistet. Es wurde bereits in dieser Mitteilung darauf hingewiesen, dass die Einwände, die gegen elektrolytische Reduktionsmethoden im Schrifttum vereinzelt erhoben worden sind, zumeist auf eine unbewusste Vernachlässigung gewisser Versuchsbedingungen zurückzuführen sind.

Wie bekannt, spielt bei elektrolytischen Reduktionen schwer reduzierbarer Stoffe das Kathodenmaterial, das für die Überspannung des Wasserstoffs in erster Reihe verantwortlich ist, eine entscheidend wichtige Rolle. Da aber die Überspannung auch von der Stromdichte, Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit des Kathodenmaterials beeinflusst wird, müssen auch von dieser Seite her die günstigsten Versuchsbedingungen möglichst eingehalten werden. Ausser der Überspannung bedingen auch noch andere Faktoren das Gelingen der elektrolytischen Reduktion; diese, sowie auch ihre Beziehungen zueinander wurden seitens der Elektrochemiker weitgehend erforscht und theoretisch begründet. Wir können hier auf ihre nähere Erörterung wohl verzichten und möchten bloß hervorheben, dass bei Anwendung von Kathoden, an denen die Wasserstoffentwicklung bei nahezu gleich hoher Überspannung eintritt, bei Reduktionsvorgängen oft subjektive Eigenheiten beobachtet wurden. Man ist also letzten Endes bei der richtigen Wahl des Kathodenmaterials auf die Versuchserfahrung angewiesen, wobei man sich aber auf die Erprobung solcher Metalle beschränken wird dürfen, die bei der Wasserstoffentwicklung die verhältnismässig höchsten Kathodenpotentiale aufweisen. In dieser Hinsicht sind Zink, Blei und Quecksilber hervorzuheben.

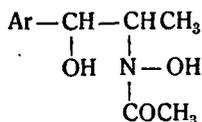
In unserer früheren Arbeit haben wir die elektrolytische Reduktion folgender Verbindungstypen besprochen:



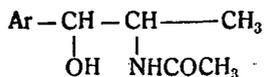
Sämtliche Verbindungen enthalten eine aliphatisch gebundene Nitrogruppe, stellen also Verbindungstypen dar, die schwer reduzierbaren Stoffen angehören.

Von den Versuchsbedingungen abhängig liess sich nun die Reduktion bei Typ I und II entweder bis zur Hydroxylaminostufe, oder bis zur Aminostufe durchführen. Für den Reduktionseffekt war erwartungsgemäss in erster Reihe das Kathodenmaterial ausschlaggebend. Bei Anwendung technischen Bleies oder Kupfers war die Reduktion grösstenteils nur bis zur Hydroxylaminostufe erzwingbar, während chemisch reines Elektrolytblei das Erreichen der Aminostufe ermöglichte. Es wurde bereits früher (1) darauf hingewiesen, dass diese Versuchsergebnisse mit der allgemeinen Erfahrung, die auf Untersuchungen von *Tafel* (2) zurückgeht, in vollem Einklang stehen.

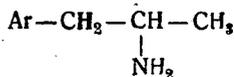
Aus praeparativem Grunde war uns besonders viel daran gelegen, Verbindungen vom Typ I mit Sicherheit nur bis zur Hydroxylaminostufe oder ganz bis zur Aminostufe reduzieren zu können. Dies gelang uns eben auf elektrolytischem Wege durch Anwendung entsprechender Versuchsbedingungen. Durch eine O-N-Acetyl-wanderung, die beim Freisetzen der Basen aus ihren Salzen von selbst erfolgt (3), gelangten wir zu α -Aryl- β -acetyl-hydroxylamino-propanolen (V), bzw. zu α -Aryl- β -acetyl-amino-propanolen (VI).



V.



VI.



VII.

Unser Interesse richtete sich letzter Zeit besonders den Verbindungen vom Typ VI zu, die wir als Ausgangssubstanzen zur Synthese von 3-Methyl-isochinolin (4) und von α -Aryl- β -amino-propanolen (5) herangezogen haben. Wir reduzierten anfangs die entsprechende Nitroverbindung (I) nach unserer bereits früher angegebenen Methode (1), also auf elektrolytischem Wege mittels einer rotierenden Bleikathode, die vorher mit chemisch reinem Elektrolytblei überzogen worden war. Bei Anhäufung des Versuchsmaterials stellte sich nun heraus, dass die Zuverlässigkeit dieser Methode besonders bei grösseren Ansätzen (z. B. schon bei 0.1 g-Mol) nicht befriedigend ist. Die Aminostufe (VI) wurde zwar bei der Reduktion stets erreicht, doch waren die Produkte mit der Hydroxylaminoverbindung (V) fallweise stark verunreinigt. Besonders deutlich trat diese Unzulänglichkeit der Methode bei der Reduktion des α -3.4-Diaethoxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar=3.4-Diaethoxy-phenyl; 6) und des α -3.4-Dibenzoyloxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar=3.4-Dibenzoyloxy-phenyl; 5) zum Vorschein. Dieselbe Beobachtung machte auch *Fodor* (7) bei der Reduktion des α -3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar = 3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl).

Die Ursache dieser Versuchsbefunde ist kaum in der „subjektiven Eigenheit“ der Bleikathode zu suchen, d. h.: die Verschiedenheit der Reduktionseffekte an demselben Kathodenmaterial, bei demselben Verbindungstyp (I) und gleichen Versuchsbedingungen ist kaum dadurch zu deuten, dass in der Verbindung I das Radikal Ar verändert worden ist. (Es handelt sich übrigens in den drei oben erwähnten Fällen nur um eine Veränderung, bei der der Phenol-aether-Charakter des Radikals beibehalten blieb). Gegen diese Auffassung spricht übrigens der Umstand,

dass wir auch bei der Reduktion des α -3,4-Dimethoxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar = 3,4-Dimethoxyphenyl) im Falle grösserer Ansätze auf dieselben Schwierigkeiten gestossen sind.

Es führten uns nun Beobachtungen, die wir eben bei der Reduktion der zwei letztgenannten Substanzen machten, zur richtigen Erklärung des Herabsinkens des Reduktionseffektes. Wird nämlich ein grösserer Ansatz der Nitroverbindung der Reduktion unterworfen, so bedeutet dies — wenn man die Kathodenfläche aus praktischen Gründen (Stromstärke!) nicht all zu sehr vergrössern will — die zeitliche Verlängerung des Reduktionsvorganges. In solchen Fällen kann man nun eine Aufrauhung der Kathodenfläche beobachten. Abgesehen davon, dass schon eine diesbezügliche Oberflächenänderung (glatt-*rauh*) das Herabsinken des Kathodenpotentials zur Folge hat, muss man auch damit rechnen, dass diese Aufrauhung mit der stellenweisen Abspaltung der dünnen Elektrolytbleischichte verbunden ist. In diesem Falle muss aber die sehr ungünstige Beeinflussung der Überspannung durch die Verunreinigungen des Bleies hervortreten.

All diese Umstände bewegten uns den Entschluss zu fassen, anstatt Blei ein anderes Kathodenmaterial zu wählen. Unsere Wahl fiel auf das Quecksilber, das bekanntlich bei der Wasserstoffentwicklung ein noch höheres Kathodenpotential aufweist als das Blei. In der Tat wurde nach den zahlreichen Schriftumangaben Quecksilber mit sehr gutem Erfolg bei der elektrolytischen Reduktion organischer Verbindungen angewandt. Unter diesen Angaben haben wir nur zwei Verbindungstypen angetroffen, die eine aliphatisch gebundene Nitrogruppe enthalten. Die eine Verbindung ist das Nitro-carbamid, das in schwefelsaurer Lösung in nahezu 70-proz. Ausbeute zu Semicarbazid reduziert werden konnte (8). Der andere Verbindungstyp entspricht der Formel IV (Ar = Phenyl, 4-Methoxyphenyl und 3,4-Dimethoxyphenyl); diese Verbindungen konnten in schwefelsaurer Lösung — allerdings nur mit einer 20-proz. Ausbeute — zu α -Aryl- β -amino-propanen (VII) reduziert werden (9).

Wir haben nun in erster Reihe Verbindungen vom Typ I unter Anwendung einer Quecksilberkathode der elektrolytischen Reduktion unterworfen und gefunden, dass sie im Falle entsprechender Versuchsbedingungen auch bei Ansätzen von 0.1 g-Mol höchst befriedigend verläuft. Die erhaltenen Aminoderivate (VI) waren vollkommen frei von der Hydroxylaminoverbindung (V), die sich schon in Spuren durch ihre intensive Farbreaktion — (auf Zusatz von FeCl_3 in alkoholischer Lösung Violettfärbung) — nachweisen lässt. Ein weiterer Vorteil der Quecksilberkathode zeigte sich in der Ausbeute und Reinheit der Reduktionsprodukte. Aus dem vollkommen farblosen und klaren Katholyt konnten schon die Rohprodukte farblos erhalten werden und zeigten der Regel nach schon nach einmaligem Umlösen den richtigen Schmelzpunkt. Zu den Ausbeuten, die in der Tabelle angeführt sind, möchten wir nur bemerken, dass wir bei der Reduktion von Typ IV die schwache Ausbeute wiedergefunden haben, die auch von G. A. Alles (9) und Fodor (10) beobachtet wurde.

Auf Grunde der in der Tabelle angeführten Versuchsdaten kann nun die entsprechendste Arbeitsweise festgestellt werden, die weiter unten — bei der näheren Beschreibung der Methode — angegeben wird. Dabei wird auf die Beschreibung der Darstellung der Nitroverbindungen, sowie auf die Isolierung und Charakterisierung der Reduktionsprodukte verzich-

TABELLE.

No	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O
1.	I	25**	320 160	20	—	60	0·07	240	1·9	14	131	1	63	(3)
2.	"	28·4	200 100	"	—	30~40	"	165	1·19	19	130	0	75·1	"
3.	"	"	"	"	—	30	"	240	1·74	19·8	"	"	78	"
4.	"	"	"	—	110	30	"	315	2·28	21·6	"	"	85·4	"
5.	"	"	"	—	140	30~35	0·06	270	1·62	21	"	"	83	"
6.	"	"	"	—	"	"	0·07	"	1·96	22	"	"	87	"
7.	"	"	"	—	110	30	"	240	1·74	23·5	"	"	93	"
8.	"	30	250 100	—	120	30~35	"	300	2·6	17	139	"	73	(7)
9.	"	26	200 100	—	"	"	"	"	3·7	20	112	"	82·5	(5)
10.	"	48·5	500 250	25	—	40	"	270	1·96	28	109	"	69	"
11.	"	31	170 80	20	—	"	"	330	2·5	18·5	124	"	65·8	(6)
12.	"	30	180 70	"	—	50~60	"	355	"	16	"	"	57·1	"
13.	"	31	"	"	—	"	"	"	"	16·4	"	"	58·5	"
14.	"	"	"	"	—	"	"	"	"	17·5	"	"	62·5	"
15.	"	"	"	"	—	"	"	"	"	18·5	"	"	66·1	"
16.	"	35	200 80	"	—	"	"	390	"	20·5	"	"	65·2	"
17.	"	26***	180 75	—	100	30~35	"	360	1·93	12·7	134	"	55·5	(11)
18.	"	20	240 120	20	—	40	"	275	2·0	9	130	1	50·5	(3)
19.	"	27	180 90	27	—	38~45	"	240	2·35	10	131	1	42	"
20.	"	"	200 100	"	—	40	"	275	2·0	15·3	129	0	64	"
21.	"	"	150 75	"	—	"	"	315	2·28	"	"	"	68	"
22.	"	"	200 100	"	—	"	"	"	"	17·5	"	"	73·1	"
23.	"	"	"	"	—	28	"	240	1·74	18·2	130	"	75·8	"

No	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O
24.	I	27	200 100	—	115	28	0·07	240	1·74	19·4	128	0	81·5	(3)
25.	"	"	"	—	100	35	0·10	230	2·4	18·1	130	"	75·4	"
26.	"	"	"	—	130	30~35	0·07	270	1·96	19	128	"	80	"
27.	"	"	"	—	"	"	"	"	"	19·5	"	"	82	"
28.	IV	10	90 75	—	100	20	0·06	300	2·15	2+	"	"	19·2	"
29.	"	"	100 50	15	—	25~30	0·12	70	1·07	1·5+	184	1	14·4	"
30.	I	20	150 75	—	85	"	0·07	180	1·94	14	107	"	76	"

1—7: Ar = 3.4-Dimethoxy-phenyl; 8: Ar = 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl; 9—10: Ar = 3.4-Dibenzyloxy-phenyl; 11—16: Ar = 3.4-Diaethoxy-phenyl; 17: Ar = 4-Methoxy-phenyl; 18—29: Ar = 3.4-Methylendioxy-phenyl; 30: Ar = 3-Methoxy-4-aethoxy-phenyl.

* C_1/C_2 = angew. Strommenge/theor. ber. Strommenge; ** Gelbes Rohprodukt; *** Öliges Rohprodukt; + Als Hydrochlorid isoliert.

A = Nitroverbindung Typ; B = Nitroverbindung Menge g; C = Kathodenflüssigkeit kcm Alkohol Eisessig; D = Kathodenflüssigkeit kcm konz. HCl; E = Kathodenflüssigkeit kcm H_2SO_4 -Alkohol-Gemisch (15:100); F = Temperatur C° ; G = Stromdichte Amp/qcm; H = Dauer Min.; I = C_1/C_2^* ; K = Aminoderivat Menge g; L = Schmp. C° ; M = Reinigung, d. h. Zahl der Umlösungen; N = Ausbeute % d. Th.; O = Schrifttum.

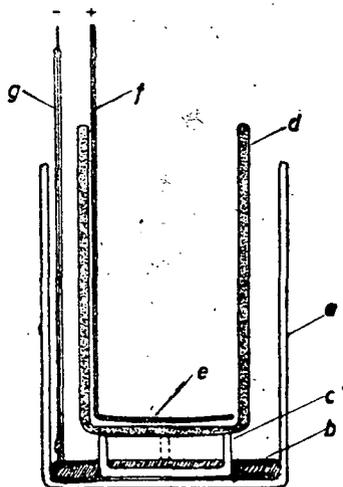
tet, da dies schon a. a. O. geschah; darauf beziehen sich die Literaturhinweise in der letzten Spalte der Tabelle.

Wir möchten noch hervorheben, dass die Methode auch in apparativer Hinsicht äussers einfach und demnach ihre Einführung in organisch-chemische Laboratorien besonders leicht möglich ist.

Methodik.

Die Versuchsanordnung schildert nebenstehende Abbildung. — In einem Filterstutzen (a) von 11.5 cm innerem Durchmesser und ungefähr 2 l Fassungsraum wurde nach Eingiessen von 200 kcm reinem, einmal destillierten Quecksilbers (b) ein mit 3 cm hohen Füßen versehenes, aus einem starken Glasstab gefertigtes Dreieck (c) mit den Kanten gegen den Boden gerichtet hineingestellt. Auf die aus dem Quecksilber herausragenden Füße des Glasdreieckes stellte man ein Diaphragma (d; innerer Durchmesser 9 cm, Höhe 20 cm), dessen Boden von aussen ein wenig konvex geschliffen worden ist. Diese äussere Form des Diaphragmabodens hat den Zweck, die Ansammlung einer den Widerstand der Zelle erhöhenden Wasserstoffgasschichte zu verhindern. In das Diaphragma wurde eine eben passende, kreisförmige Bleiplatte (e), an die zur Stromleitung ein Bleibügel (f) angeschmolzen war, hineingestellt. Die Blei-

platte wurde von unten betrachtet konvex verbogen, um die Ansammlung einer Sauerstoffgasschichte zu vermeiden. Vor dem ersten Gebrauch ist es angeboten die Bleiplatte durch anodische Schaltung in einem Schwefelsäurebad zu „peroxydieren“; dadurch werden nicht nur Fremdmetalle von der Oberfläche herausgelöst, sondern zugleich die ganze Fläche mit einer Bleiperoxydschichte überzogen, die dann während des elektrolytischen Prozesses erhalten bleibt und somit das weitere Herauslösen und die kathodische Abscheidung von Fremdmetallen verhindert. Dies hat auch zur Folge, dass das als Kathode angewandte, durch Waschen (verd. Salpetersäure und Wasser) und Destillieren einmal gereinigte Quecksilber beliebig oft ohne erneute Reinigung anwendbar ist. — Der Bleibügel wurde anodisch, die Quecksilberschicht mit Hilfe eines in ein Glasrohr gefassten Platindrahtes (g) kathodisch geschaltet. — Zur entsprechenden Regelung der Intensität, bzw. Stromdichte wurde ein Widerstand und ein Intensitätsmesser in den Stromkreis geschaltet. Als Stromquelle diente Gleichstrom von 120 V Spannung, da jedoch die Zelle einen niedrigen Widerstand besitzt, wird man auch mit erheblich niedrigeren Spannungen auskommen können. — Im Kathoden- und Anodenraum wurde noch je eine mit eiskaltem Wasser gespeiste Glasschlange ange-



bracht; will man die Reaktionslösung nicht unter 30–40° halten, so genügt es, wenn man zur Kühlung des Katholyts nur eine einfache Glasrohrschlange anbringt, die das Diaphragma etwa beim unteren Rande umschlingt; beabsichtigt man bei tieferer Temperatur zu arbeiten, so kann man auch im Kathodenraum eine mehrfach geschlingelte Glasschlange anwenden, oder — noch einfacher — den ganzen Apparat in Eiswasser stellen. — Als Anolyt wurde stets 20-proz. Schwefelsäure angewandt; das Katholyt enthielt als Lösungsmittel jeweils 2 Raumteile Alkohol + 1 Raumteil Eisessig und wurde am zweckmässigsten mit Schwefelsäure angesäuert (s. unten).

Die oben angegebenen Masse der Apparatur sind selbstredend nicht streng einzuhalten, man wird sie vielmehr den zu reduzierenden Substanzmengen anpassen. Steht eine Stromquelle von genügend hoher Spannung zur Verfügung, so kann man selbstredend mehrere Zellen der Reihe nach schalten.

Arbeitsvorgang. 0.1 g-Mol, des Nitroderivates werden der Regel nach in einem Gemisch von 200 ccm Alkohol und 100 ccm Eisessig mittels gelindem

Erwärmen (30—40°) gelöst, mit 10 ccm einer Lösung von 15 ccm konz. Schwefelsäure in 100 ccm Alkohol versetzt und in den äusseren Raum der Apparatur, die schon an die Stromquelle angeschaltet worden ist, gegossen; gleichzeitig wird auch der Anodenraum mit 20-proz. Schwefelsäure bis zu einer Höhe angefüllt, die mit dem Niveau des Katholyts gleich ist. Nun stellt man mit Hilfe des Widerstandes die Stromstärke auf die einer kathodischen Stromdichte von 0.07 Amp/qcm entsprechende Grösse ein. (Bei einem Filterstutzen oben angegebenen Masses beträgt die Kathodenfläche rund 100 qcm, die Stromstärke ist also auf 7 Amp einzustellen.) Ohne Aussenkühlung, also bloss durch die Kühlschlangen, lässt sich die Temperatur zwischen 28—40° halten; stärkere Kühlung ist unnötig. Der Vorgang wird solange geleitet, bis das 2—2.5 fache der theoretisch erforderlichen Strommenge durchströmt (4—5 Stdn.); indessen wird die Reaktionslösung portionsweise (10—15 ccm) noch mit 100—120 ccm des Schwefelsäure-Alkohol-Gemisches (s. oben) versetzt. — Die Anwendung eines Rührers ist überflüssig, da im Katholyt von selbst eine ständige Strömung stattfindet; sicherheitshalber kann man durch zeitweises Heben und Sinkenlassen des Diaphragmas einen schnellen Konzentrationsausgleich herbeiführen.

Isolierung des Reduktionsproduktes. Unmittelbar nach Abstellung des Stromes hebt man die Kühlschlangen und das Diaphragma heraus und spült diese mit Alkohol ab. Nun wird die klare, wasserhelle Reaktionslösung im Scheidetrichter vom Quecksilber getrennt und auf der a. a. O. (s. die Literaturhinweise der Tabelle) angegebenen Weise verarbeitet.

Schrifttum :

1. V. Bruckner, A. Krámlí u. E. Vinkler: Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Szeged. 6 (1938) 145.
2. J. Tafel: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 33 (1900) 2209.
3. V. Bruckner: Liebigs Ann. Chem. 518 (1935) 233.
4. V. Bruckner u. A. Krámlí: J. prakt. Chem. (2) 145 (1936) 291; V. Bruckner u. G. Fodor. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 71 (1938) 541; J. Kovács: Acta chem. physica Univ. Szeged. 1 (1943) 109; V. Bruckner u. L. Bodnár: Magyar Biol. Kut. Munk. 15 (1943) 404.
5. V. Bruckner u. G. Fodor: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 76 (1943) 466.
6. J. Kovács: Acta chem. physica Univ. Szeged. 1 (1943) 109.
7. G. Fodor: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 76 (1943) 1216.
8. A. W. Ingersoll, L. J. Bircher u. M. M. Brubaker: Organic Syntheses Coll. Vol. 1 (1932) 472.
9. Gordon A. Alles: J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 271.
10. Unveröffentlicht. Privatmitteilung des Herrn G. Fodor.
11. V. Bruckner u. A. Krámlí: J. prakt. Chem. (2) 148 (1937) 117.

Das Erscheinen dieser Arbeit ermöglichte die Unterstützung des ungarischen Unterrichtsministeriums, wofür wir Herrn Priv. Dozenten Dr. Z. Zsebök, dem Leiter der Universitätssektion des Ministeriums, bestens danken.