

Albert Heesing und Karl Hoppe

Notiz über die „Reduktion“ von Nitroharnstoffen mit Hydrazin

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

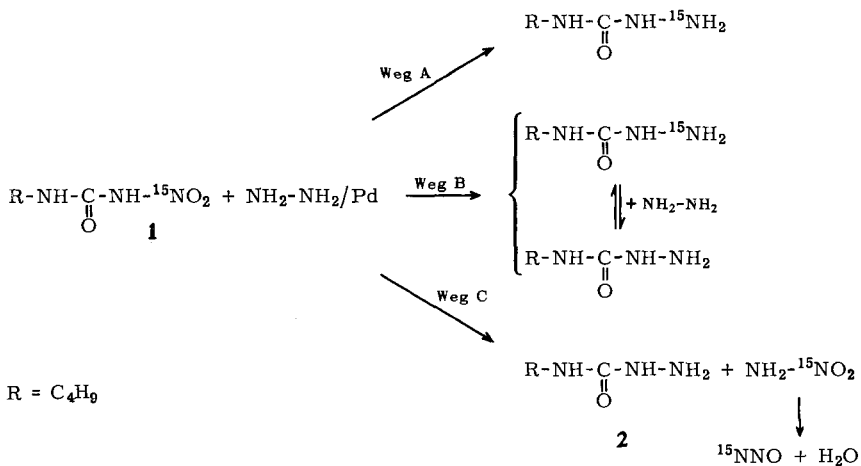
(Eingegangen am 26. Februar 1968)

Hydrazin ist — mit und ohne Katalysator — häufig als Reduktionsmittel für Nitroverbindungen verwendet worden¹⁾. Wir suchten nun im Rahmen unserer Arbeiten an Chinon-semicarbazonen²⁾ nach einem milden Reduktionsmittel für Nitroharnstoffe. Bei den meisten Agentien erhält man infolge Spaltung der N--N-Bindung niedrige Ausbeuten.

Zur Überführung des *N*-Nitro-*N'*-butyl-harnstoffs (1) in das 4-Butyl-semicarbazid (2) benutzten wir Hydrazin als Wasserstoffdonator in Gegenwart von Palladium. Dies Verfahren ist schon wiederholt zur Darstellung von 4-Aryl-semicarbaziden aus *N*-Nitro-*N'*-aryl-harnstoffen verwendet worden³⁾.

Als Mechanismus wird für diese Reaktion in der neueren Literatur^{4,5)} stets eine Reduktion der Nitrogruppe angegeben.

Als wir aber in der Nitrogruppe mit ¹⁵N indiziertes 1 einsetzten, fanden wir in dem als Chinon-semicarbazon isolierten 2 keinerlei Anreicherung mehr.



Das schließt die bisherige Formulierung einer Reduktion der Nitrogruppe durch Hydrazin (Weg A) aus. Auch eine nachträgliche Hydrazinolyse des primär durch Reduktion gebildeten, indizierten Semicarbazids konnten wir widerlegen: nach der Einstellung des Gleichgewichts mit dem in nur mäßigem Überschuß eingesetzten Hydrazin hätte in 2 eine deutliche Anrei-

1) A. Furst, R. C. Berlo und S. Hooton, Chem. Reviews 65, 51 (1965).

2) A. Heesing und K. Hoppe, Chem. Ber. 100, 3649 (1967).

3) L. C. McVeigh und I. D. Rose, J. chem. Soc. [London] 1945, 713.

4) R. Schröter in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI/1, S. 454, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

5) Weyand-Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, 3. Aufl., S. 625, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1964.

cherung des Stickstoffs-15 verbleiben müssen, verteilt über die N-Atome 1 und 2 (Weg B). Auch dies widersprach dem massenspektroskopischen Befund (Tab.).

Relative Intensitäten der Molekülpeaks für ein durch Reaktion von **1** mit Hydrazin/Pd gewonnenes **2**; gemessen als 3-Brom-thymochinon-(1.4)-1-[4-butyl-semicarbazon]

<i>m/e</i>	gef.	Weg A	ber. für Weg B	Weg C
355	42.2	28.3	35.1	42.2
356	8.1	18.9	13.3	8.1
357	41.5	30.8	36.3	41.9
358	7.4	18.7	13.2	7.6
359	0.8	3.0	1.9	0.8
360	—	0.3	0.2	—

Vielmehr folgt diese Reaktion dem Weg C: das Hydrazin hat auf **1** trotz der Gegenwart des Hydrierungskatalysators nicht als Reduktionsmittel, sondern ausschließlich hydrazinolytisch gewirkt. Derartige Umamidierungen sind von anderen Aminen bekannt⁶⁾. Entsprechend ist das schon früher³⁾ beobachtete Distickstoffmonoxid nicht durch eine Seitenreaktion entstanden, sondern aus primär gebildetem Nitramin durch Zerfall in N₂O und Wasser.

Zur Darstellung von indiziertem **2** mußten wir daher auf die Reduktion mit Zinkstaub/Essigsäure zurückgreifen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit, sowie Herrn Dr. *Rinke* vom Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster für die massenspektroskopischen Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche

N-Nitro-*N*-butyl-harnstoff (**1**): 4.98 g *Butylharnstoff* und 4.33 g KNO₃ werden mit einer Mischung von 1.2 ccm konz. Schwefelsäure und 4.5 ccm Wasser versetzt und kurz auf 60° erwärmt. Man verdünnt mit 50 ccm Aceton, filtriert und engt i. Vak. zum Sirup ein. — Das rohe *Butylharnstoffnitrat* dehydratisiert man mit 12 ccm konz. Schwefelsäure bei -15°⁷⁾. Ausb. 6.30 g (92% **1**).

Reduktion des *N*-Nitro-*N*-butyl-harnstoffs (**1**)

1) Mit *Hydrazinhydrat*/Palladium (*Hydrazinolyse*): 0.6 g **1** werden mit 0.6 g 82proz. *Hydrazinhydrat* (1 : 2.6 Mol) in Gegenwart von 50 mg Palladium (durch Reduktion von PdCl₂) in 15 ccm Äthanol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. (Bei 20° erfolgte die Umsetzung zu langsam.) Im angesäuerten Filtrat wird das *Semicarbazid 2* mit einem Überschuß von 3-Brom-thymochinon-(1.4) umgesetzt²⁾ und das Semicarbazon chromatographisch isoliert. Ausb. 0.55 g (41%) an 3-Brom-thymochinon-(1.4)-1-[4-butyl-semicarbazon].

2) Mit *Zink*/Essigsäure: Man gibt die Lösung von 4.59 g **1** in 75 ccm Eisessig tropfenweise bei 10–20° zu einer Suspension von 20.3 g *Zinkstaub* in 100 ccm Wasser. Nach 1.5 Stdn. erwärmt man kurz auf 60°, filtriert ab und wäscht den Zinkschlamm sehr gut mit Wasser aus. Aufarbeitung wie unter 1). Ausb. 3.40 g (33%).

Massenspektrometrische Untersuchungen: Die Massenspektren der nach den Verfahren 1) bzw. 2) gewonnenen 3-Brom-thymochinon-(1.4)-1-[4-butyl-semicarbazone] wurden mit

⁶⁾ L. C. E. *Kniphorst*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 742 (1925).

⁷⁾ T. L. *Davis* und N. D. *Constan*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1801 (1936).

dem Massenspektrometer CH 4 (Atlas MAT Bremen) gemessen. Die Substanzen wurden aus einer Knudsen-Zelle aus Graphit bei 120° verdampft; die Ionisierungsenergie betrug 50 eV. Ausgewertet wurden die Molekülpeaks ($m/e = 355-360$). Bei der Berechnung der Isotopenverteilung wurden eventuelle Nebenreaktionen und Isotopeneffekte nicht berücksichtigt. Infolge der hohen Indizierung können diese das Bild aber nicht entscheidend verschieben.

Ergebnisse für ein nach dem Verfahren 1) gewonnenes Semicarbazon s. Tab.; die berechneten Werte beziehen sich auf $C_{15}H_{22}BrN_3O_2$ bzw. auf Indizierung eines N-Atoms mittels $K^{15}NO_3$ mit 32.7% ^{15}N .

Ein nach dem Verfahren 2) gewonnenes Semicarbazon zeigte die aus der eingesetzten Indizierung berechneten relativen Intensitäten der Molekülpeaks.

[78/68]