

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

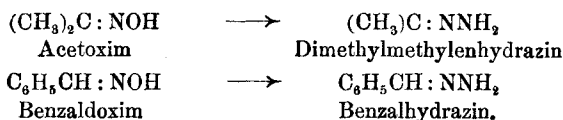
72. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen ;

von

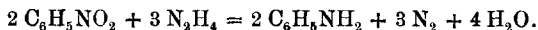
Theodor Curtius.

I. Abhandlung.

Versuche, Nitro- und Nitrosokörper mit Hydrazinhydrat zu reduzieren, habe ich schon vor längerer Zeit im Kieler Universitätslaboratorium ausführen lassen. R. von Rothenburg hat dort zuerst einige allerdings nur vorläufige Versuche über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isonitrosopyrazolone¹⁾, Acetoxim und Benzaldoxim, sowie auf Nitrobenzol, Nitrosodiphenylamin und p-Nitrosodimethylanilin²⁾ angestellt. Die Oximgruppe (NOH") erlitt hierbei keine Reduktion, sondern wurde einfach durch die Hydrazidogruppe (NNH₂"") ersetzt:



Nitrobenzol wurde von Hydrazinhydrat beim Stehen langsam, rascher beim Erhitzen in alkoholischer Lösung unter Stickstoffentwicklung zu Anilin reduziert:



Die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin hat Bollenbach³⁾ im Heidelberger Universitätslaboratorium später durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Hydrazinhydrat im Rohr bei 125° noch einmal ausgeführt. Ebenso erhielt Bollenbach aus o-Nitrophenol und p-Nitrophenol durch Erhitzen mit Hydr-

¹⁾ Ber. 26, 2056 (1893).

²⁾ Ebenda 2060.

³⁾ Hermann Fr. Bollenbach: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von K. Rössler.

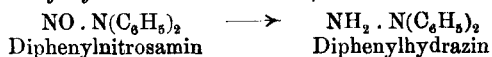
azinhydrat in der Bombe wenig über 100° die entsprechenden Amidophenole.

Bollenbach gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, m- oder p-Nitrobenzoesäure durch anhaltende Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Druck bei 125° zu reduzieren. Die Nitrosäuren wurden unverändert zurückerhalten. Wohl aber konnte Hoesch¹⁾ die Nitrogruppe der β -Nitrophtalsäure durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester in die Amidogruppe überführen.

v. Rothenburg hat auch zuerst p-Nitrosodimethylanilin durch Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung zu p-Amidodimethylanilin reduziert:

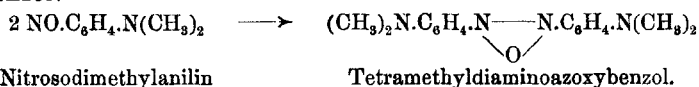


Es gelang ihm weiter, aus Diphenylnitrosamin unsymmetrisches Diphenylhydrazin zu erhalten,



so daß also die am Stickstoff befindliche Nitrosogruppe durch Hydrazin reduziert werden kann. Bei letzterer Reaktion wurde aber auch Diphenylamin regeneriert.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Nitrosodimethylanilin habe ich noch zweimal untersuchen lassen. Hans Clemm²⁾ und später Reinhold Korte³⁾ bestätigten die Bildung von p-Amidodimethylanilin, außerdem erhielten sie aber durch sanfte Reduktion mit dem verdünntem Hydrat das zuerst von Schraube⁴⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosodimethylanilin dargestellte Tetramethyldiaminoazoxybenzol:



Clemm wies ferner nach, daß durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrosodimethylanilin, wie durch Alkalien, Dimethylamin abgespalten wird, allerdings nur in sehr geringen Mengen.

¹⁾ Alfred Hoesch: Über β -Nitro- und β -Amidophtalhydrazid. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

²⁾ Bisher nicht veröffentlicht, auch nicht in Dissertationen.

³⁾ Desgl. ⁴⁾ Ber. 8, 619 (1875).

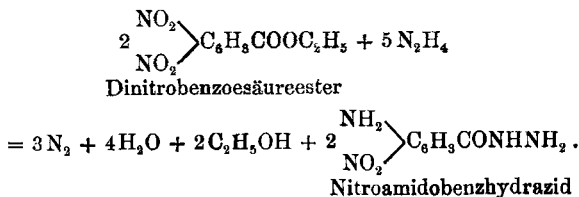
Bollenbach¹⁾ hat dann Hydrazinhydrat besonders auf Dinitroverbindungen einwirken lassen. Dabei ergab sich die bemerkenswerte Tatsache, daß alkoholisches Hydrazinhydrat ein sehr bequemes Mittel ist, Dinitroverbindungen in Nitroamidverbindungen überzuführen. Aus einer Lösung von 1,3-Dinitrobenzol fällt schon nach wenigen Augenblicken in der Kälte m-Nitranilin aus:



Dagegen ist es bisher niemals gelungen, eine Nitroamidverbindung durch stärkere Einwirkung von Hydrazinhydrat zu einer Diamidverbindung zu reduzieren. Riedel²⁾ hat diese Versuche mit 3,5-Nitroamidobenzhydrazid auszuführen sich bemüht.

In ausführlicher Weise haben Adolf Riedel³⁾ und dann Hermann Bollenbach⁴⁾ auf meine Veranlassung die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäure, bzw. 2,4-Dinitrobenzoesäure untersucht. In den nachfolgenden Abhandlungen sind diese Versuche zusammengestellt.

Riedel hat aus 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester zunächst das Hydrazid der 3,5-Dinitrobenzoesäure erhalten, indem er Hydrazinhydrat auf eine verdünnte alkoholische Lösung des Esters einwirken ließ. Durch Anwendung von Hydrazinhydrat in großem Überschuß auf den in wenig absolutem Alkohol gelösten Ester dagegen gelang es ihm, das Hydrazid der 3,5-Nitroamidobenzoesäure darzustellen:



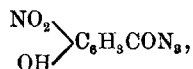
¹⁾ a. a. O.

²⁾ Siehe die nachfolgende Abhandlung.

³⁾ Adolf Riedel: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

⁴⁾ a. a. O.

Zur genaueren Aufklärung dieser Reaktion reduzierte Riedel dann 3,5-Dinitrobenzoesäure selbst, indem er ihre absolut alkoholische Lösung mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat mehrere Tage lang kochte. Dabei konnte er zwei Zwischenstufen beobachten: das Diammoniumsalz der Dinitrobenzoesäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COON}_2\text{H}_5$, und das Diammoniumsalz der Nitroamidobenzoessäure, $(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{COON}_2\text{H}_5$. Aus letzterem Diammoniumsalz wurde die Nitroamidobenzoessäure in Freiheit gesetzt und mit alkoholischer Salzsäure in ihren Ester übergeführt. Durch 24stündiges Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung gab dieser das oben erwähnte Nitroamidobenzhydrazid, welches mit Aldehyden und Ketonen gut kristallisierende Kondensationsprodukte lieferte und sich durch salpetrige Säure in ein Azid überführen ließ, welchem die Konstitution eines Nitrooxybenzazids,

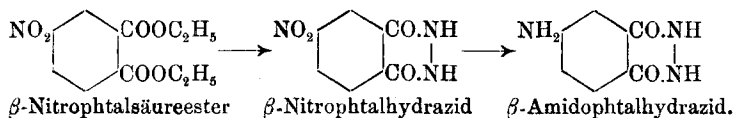


zugeschrieben werden konnte.

Sämtliche Versuche, 3,5-Dinitrobenzoesäure durch Hydrazinhydrat zur Diamidobenzoessäure zu reduzieren oder aus Nitroamidobenzhydrazid Diamidobenzhydrazid darzustellen, verliefen resultatlos.

Als Bollenbach¹⁾ 2,4-Dinitrobenzoesäure der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterwarf, zeigten sich die analogen Erscheinungen, welche Riedel bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure beobachtet hatte. 2,4-Dinitrobenzoesäure wurde zur 2-Nitro-4-Amidobenzoessäure, ihr Ester zum entsprechenden Nitroamidoester reduziert, wobei die Reduktion viel leichter und schneller verlief, als bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure und deren Ester.

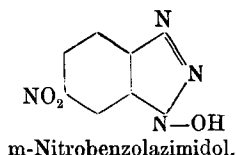
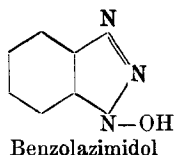
Alfred Hoesch²⁾ hat dann ausführlich auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β -Nitrophthalsäureester untersucht und dabei neben β -Nitrophthalhydrazid β -Amidophthalhydrazid erhalten:



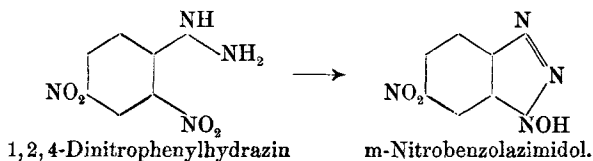
¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

Eine sehr bemerkenswerte Untersuchung hat endlich auch Max Mayer¹⁾ über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin geliefert. Curtius und Dedichen²⁾ hatten Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Chlor- oder Bromdinitrobenzol und ebenso auf Pikrylchlorid³⁾ einwirken lassen; dabei trat keine Reduktion, auch keine partielle der zwei, bzw. drei Nitrogruppen ein. Durch Ersatz der Halogenatome entstanden Dinitro-, bzw. Trinitrophenylhydrazin. Max Mayer untersuchte das 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin genauer und fand, daß, wenn man diese Verbindung mit alkoholischem Hydrazinhydrat kocht und die tiefrote Lösung mit Salzsäure behandelt, ein Derivat der von Nietzki und Braunschweig⁴⁾ und von Zincke und Schwarz⁵⁾ durch Einwirkung von Alkali auf o-Nitrophenylhydrazine dargestellten „Azimidole“ und zwar das m-Nitrobenzolazimidol sich bildet:



Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrobenzolhydrazine tritt also überhaupt keine Reduktion der Nitrogruppen ein, sondern es kommt nur die alkalische Wirkung der Base in einem Vorgang der Orthokondensation zur Geltung:



¹⁾ Max Mayer: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 258 (1894).

³⁾ Vergl. auch Purgotti, Gazz. chim. 24, I, 112 (1894).

⁴⁾ Ber. 27, 3381 (1894).

⁵⁾ Ann. Chem. 311, 329 (1900).