

man vorläufig feste Gesetzmässigkeiten aufstellen könnte. In der Regel wurden aus Alkohol bei 110,5—111,5° konstant schmelzende Präparate erhalten, während beim Krystallisieren aus Aceton ein Schmelzpunkt von 117—118° erreicht wurde. Krystallisiert man letzteres Präparat wieder aus Alkohol um, so sinkt der Schmelzpunkt auf 111°. Letzterer Schmelzpunkt bleibt auch bestehen nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 80°.

Zur Herstellung des Acetats wurde mit Essigsäure-anhydrid gekocht. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produkts lag bei 87—88⁰¹).

Zürich, Organisch-chemisches Institut der Eidg. Techn.
Hochschule.

156. Elektrochemische Darstellung aromatischer Hydrazinverbindungen

von Fr. Fichter und Ernst Willi.

(22. VIII. 34.)

Die ersten Versuche zur Darstellung von aromatischen Hydrazinverbindungen durch elektrochemische Reduktion von Diazoniumsalzen wurden von *Robert E. Mc Clure* und *Alexander Lowy*²⁾ veröffentlicht. Die Reduktion einer salzsauren Lösung von Benzoldiazonium-chlorid (aus 10 g Anilin) an einer Quecksilberkathode mit 0,05 Amp./cm² ergab im günstigsten Fall eine Stoffausbeute von 31,6% an Phenylhydrazin-hydrochlorid (4,9 g statt 14,45), die Reduktion der Benzol-anti-diazosulfosäure C₆H₅-N=N-SO₃H in essigsaurer Lösung an der Quecksilberkathode ergab 39,3% Stoffausbeute an Phenylhydrazin; in keinem der beiden Fälle verlief die Reduktion glatt.

Von der Ansicht ausgehend, dass die elektrochemische Reduktion der empfindlichen Diazoverbindungen am besten gelingen werde unter den Bedingungen, die für die rein chemische Reduktion als vorteilhaft erkannt wurden, wählten wir als Vorbild die Reduktion der Diazotate und Isodiazotate an Natriumamalgam in alkalischer Lösung, wie sie von *E. Bamberger*³⁾ und *A. Hantzsch*⁴⁾ beschrieben worden ist, und als Ausgangsmaterial zunächst die Sulfanilsäure; dabei bedienen wir uns der indirekten elektrochemischen Reduktion nach *J. Bredt*⁵⁾.

¹⁾ *Dorée* und *Gardner*, Soc. **93**, 1630 (1908).

²⁾ Trans. Am. El. Ch. Soc. **56**, 445 (1929).

³⁾ B. **29**, 473 (1896).

⁴⁾ B. **30**, 340 (1897).

⁵⁾ A. **348**, 200 (1906); **366**, 13 (1909).

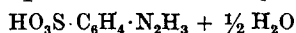
Experimentelles.

1. Reduktion des Di-natriumsalzes des Benzol-sulfosäure-(1)-isodiazohydroxyds-(4).

Das nach *Hantzsch* und *Gerilowski*¹⁾ dargestellte Di-natriumsalz des Benzolsulfosäure-(1)-isodiazohydroxyds-(4), schwach gelb gefärbte Blättchen, besass einen Gehalt von 88,8%. 13,7 g davon (entsprechend 12,3 g 100-proz. Salz) wurden in 120 cm³ Wasser von 0° gelöst, mit 12 cm³ 2-n. NaOH versetzt, und unter äusserer Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung an einer Quecksilberkathode von 40 cm² Oberfläche mit einer Stromdichte von 0,075 Amp./cm² reduziert. Die Temperatur im Kathodenraum darf nicht über + 5° steigen.

Als Anode diente eine Eisendrahtspirale in einer Tonzelle, die mit 2-n. Natronlauge beschickt war. Durch die Achse der Tonzelle ist ein am Boden eingedichtetes Glasrohr geführt, in welches der Stiel eines Glasrührers passt; der unten mit Flügeln versehene Rührer tauchte etwas in das Quecksilber ein, so dass dessen Oberfläche in steter Bewegung gehalten wurde.

Während des Versuchs entfärbte sich die anfänglich dunkelgelbe Lösung bis zu schwach rosa. Zur Beurteilung des Verlaufs der Reduktion wurden Proben des Katholyten mit 2-n. HCl in das Diazoniumsalz umgelagert und mit β -Naphtol vermischt; nach Zufuhr von 360 Amp.-Min. (statt ber. 322) war die Kuppelungsfähigkeit verschwunden. Nun wurde der vom Quecksilber abgehobene Katholyt mit 30—40 cm³ konz. Salzsäure versetzt, wodurch ein dicker Krystallbrei des Phenylhydrazin-p-sulfosäure-halbhhydrats



ausfiel, der nach dem Trocknen bei 286° schmolz. Stoffausbeute 7,84 statt 9,85 g oder 79,5%, Stromausbeute 71,1%. Bei sorgfältiger Arbeit lässt sich die Stoffausbeute auf 90% steigern.

Zur Identifizierung wurde durch Kondensation mit Acetessigester in 40-proz. Essigsäure²⁾ das 1-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon (Smp. 319°)³⁾ und daraus mit Benzol-diazonium-chlorid das Echtlchtgelb G (*Bayer*) dargestellt.

2. Reduktion des Di-natriumsalzes des Benzol-sulfonsäure-(1)-normaldiazohydroxyds.

Auch ohne die Umlagerung in das Isodiazohydroxyd lässt sich die indirekte elektrochemische Reduktion vollziehen. 9,2 g 4-Diazobenzol-sulfosäure-(1) wurden in 150 cm³ Wasser aufgeschlemmt und unter Kühlung auf 0° durch Zusatz von 10 cm³ konz. Natronlauge gelöst. Darauf wurde in der oben beschriebenen Art reduziert, bis Proben des angesäuerten Katholyten mit β -Naphtol nicht mehr

¹⁾ B. 28, 2003 (1895).

²⁾ Vgl. *Fierz*, Farbenchemie, III. Aufl., S. 144 (1924).

³⁾ C. *Moellenhof*, B. 25, 1941 (1892).

kuppelten, was nach Zufuhr von 480 Amp.-Min. der Fall war. Die Stoffausbeute an Phenylhydrazin-p-sulfosäure-halbhydrat erreichte 8,8 g oder 89,3%.

Es ist also im vorliegenden Beispiel nach unserer Methode möglich, auch mit dem unbeständigeren normalen Diazohydroxyd die Reduktion mit derselben Ausbeute durchzuführen wie mit dem Isodiazohydroxyd.

Dagegen waren Versuche, die Quecksilberkathode durch solche aus Blei, aus Cadmium oder aus amalgamiertem Blei zu ersetzen, nur von geringem Erfolg begleitet; die Stoffausbeuten sanken auf 20—27%. Gleichzeitig deutete das Entweichen von Ammoniak auf Spaltung der Hydrazingruppe durch Über-reduktion.

3. Reduktion des Natriumsalzes des Benzol-isodiazohydroxyds.

4,6 g des nach *Schraube* und *C. Schmidt*¹⁾ dargestellten Natriumsalzes des Benzol-isodiazohydroxyds in 100 cm³ Wasser wurden im oben beschriebenen Apparat mit 0,0625 Amp./cm² unter guter Kühlung bis zum Aufhören der Kupplungsfähigkeit reduziert. Der farblos gewordene und stark nach Phenylhydrazin riechende Katholyt wurde mit 30 cm³ konz. Salzsäure in der Kälte gefällt und lieferte 3,62 g Phenylhydrazin-hydrochlorid; Smp. 243° nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther. Die Stoffausbeute erreichte 78,4%, die Stromausbeute 92,6%; in einem weiteren Versuch liess sich die Stoffausbeute auf 99% steigern.

Ein analoger Versuch mit dem Natriumsalz des Benzol-normaldiazohydroxyds misslang trotz sorgfältiger Kühlung, insofern Stickstoff und Ammoniak entwickelt wurden, während Phenol und Anilin samt einem braunen Harz sich ausschieden. Der Titration nach waren nur 12% an Phenylhydrazin entstanden.

4. Reduktion der Salze von 4-Chlor-benzol-isodiazohydroxyd-(1) und von 4-Brom-benzol-isodiazohydroxyd-(1).

Von dem nach *Bamberger*²⁾ dargestellten Natriumsalz des 4-Chlor-benzol-isodiazohydroxyds-(1) wurden 5,22 g in 150 cm³ Wasser mit 0,08 Amp./cm² analog wie im ersten Beispiel elektrochemisch reduziert. Das in Form von bräunlichen Flocken ausgeschiedene 4-Chlor-phenyl-hydrazin-(1) wurde aus Wasser umkrystallisiert; Smp. 90°³⁾. Die Ausbeute betrug 3,85 statt 4,167 g oder 92,4%; das 4-Chlor-phenyl-hydrazin-(1) vereinigte sich mit Acetessigester zum 1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Smp. 166—167°.

Ganz analog verlief die Reduktion des nach *Bamberger*⁴⁾ dargestellten Kaliumsalzes des 4-Brom-benzol-isodiazohydroxyds-(1),

1) B. 27, 522 (1894); wir wandten das Präparat in Form einer Paste an, deren Gehalt nach Umlagerung mit Salzsäure durch Titration mit β -Naphtol in sodaalkalischer Lösung bestimmt wurde.

2) B. 29, 462 (1896).

3) *Hewitt*, Soc. 63, 872 (1893).

4) B. 28, 830 (1895); 30, 216. Anm. 4 (1897).

von welchem 2,55 g, in 130 cm³ Lösung mit 0,0625 Amp./cm² reduziert, 1,77 g 4-Brom-phenyl-hydrazin-(1) lieferten; Smp. 105—106°, Stoffausbeute 88,9%. Das mit Acetessigester erhaltene Pyrazolon schmolz bei 175°¹⁾.

Dagegen sind die normalen 4-Chlor-benzol- und 4-Brom-benzol-diazohydroxyde zur elektrochemischen Reduktion ungeeignet, sie entwickeln Stickstoff und verharzen.

5. Reduktion des Natriumsalzes des α - und β -Naphthalin-isodiazohydroxyds.

3,9 g des nach *O. Boecking*²⁾ dargestellten Natriumsalzes des α -Naphthalin-isodiazohydroxyds in 140 cm³ Wasser + 10 cm³ 2-n. NaOH war bei 0° nach Durchsenden von 225 Amp.-Min. (statt 128,6) reduziert, und lieferte 1,50 g (47,3% Stoffausbeute) α -Naphthylhydrazin, identifiziert durch seinen Smp. 116°³⁾ und durch den der Benzalverbindung, 144—145°⁴⁾.

Das ebenfalls nach *O. Boecking*⁵⁾ dargestellte Natriumsalz des β -Naphthalin-isodiazohydroxyds gab bei der Reduktion von 3,9 g in 140 cm³ Wasser + 10 cm³ 2-n. NaOH bei 0° mit 0,05 Amp./cm² 1,65 g β -Naphthylhydrazin, das nach dem Umkrystallisieren den Smp. 124—125° zeigte⁶⁾; Stoffausbeute 52%; Benzal- β -naphthylhydrazin Smp. 194°⁷⁾.

6. Versuche zur Reduktion in saurer Lösung.

Reduziert man 9,2 g der im ersten Abschnitt als brauchbar erwiesenen p-Diazobenzolsulfosäure in 150 cm³ mässig konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von 6 g Natriumsulfat an einer Quecksilberkathode, so kann sich intermediär auch in der sauren Lösung Natriumamalgam bilden und die indirekte elektrochemische Reduktion vollziehen. Natürlich muss auch bei diesem Versuch die Temperatur niedrig gehalten werden. Es zeigte sich, dass die durch Umsetzung mit Arsensäure und jodometrische Titration der entstandenen arsenigen Säure bestimmte Ausbeute an Phenylhydrazin-p-sulfosäure von der Schwefelsäurekonzentration abhängig ist und bei 40% Gehalt ein Maximum von 22% erreicht. Dieses liegt allerdings noch weit unter der Ausbeute, die mit den Isodiazohydroxyden in alkalischer Lösung erzielt wurde, allein sie dürfte sich durch systematische Versuche noch steigern lassen. In saurer Lösung tritt die Gefahr der Überreduktion unter Abspaltung von Ammoniak stärker auf als in alkalischer.

¹⁾ *A. Michaelis* und *G. Schwabe*, B. **33**, 2607 (1900).

²⁾ Diss. Basel 1894, S. 30.

³⁾ *Emil Fischer*, A. **232**, 237 (1886).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *Emanuel Schiess*, B. **33**, 751 (1900).

⁵⁾ Diss. Basel 1894, S. 25.

⁶⁾ *E. Fischer*, A. **232**, 242 (1886).

⁷⁾ *Fr. Fichter* und *J. Froehlich*, Z. Farben- u. Textilchem. **2**, 251 (1903).

7. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die indirekte elektrochemische Reduktion an Quecksilberkathoden in alkalischer Lösung, unter intermediärer Amalgambildung, die Salze aromatischer Isodiazohydroxyde glatt in die entsprechenden Hydrazine überzuführen vermag. Als Beispiele dienten Benzol-sulfosäure-(1)-isodiazohydroxyd-(4), Benzol-isodiazohydroxyd, 4-Chlor-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 4-Brom-benzol-isodiazohydroxyd-(1) und α - und β -Naphthalin-isodiazohydroxyd. Bei der 4-Diazo-benzol-sulfosäure-(1) lässt sich die Reduktion auch glatt am normalen Diazohydroxyd in alkalischer Lösung, und an der freien Sulfosäure bei Gegenwart von Natriumsulfat in schwefelsaurer Lösung, allerdings mit niedrigerer Ausbeute, durchführen.

Basel, Anstalt f. Anorgan. Chemie.

Errata.

Helv. 16, 923, Abhandlung von *W. D. Treadwell* und *L. Terebesi*, Zeile 13 von oben, lies „2,5747“ statt „2,7474“, und Zeile 14 von oben, lies „2,5950“ statt „2,7219“.

Helv. 16, 933, dieselbe Abhandlung, Zeile 7 von oben, lies „Sauerstoff“ statt „Luft“.

Helv. 17, 667, Abhandlung *Fr. Fichter* und *H. Stenzl*, Zeile 5 von unten, lies $C_7H_{10}O_2N_2$ statt $C_7H_{12}O_2N_2$.

Helv. 17, 668, in ders. Abhandlung, Zeile 18 von oben, lies $C_7H_{10}O_2N_2$ statt $C_7H_{12}O_2N_2$.
