

Mitteilung aus dem Organ.- u. Pharmazeut.-Chem. Inst. der Kgl. Ung.
Franz Josef Universität in Szeged,
Direktor: Prof. A. SZENT-GYÖRGYI.

Über die elektrolytische Reduktion der aliphatisch gebundenen Nitrogruppe.

VON V. BRUCKNER, A. KRÁMLI und E. VINKLER.

Der allgemeinen Ansicht nach kommt den Nitroverbindungen aliphatischen Charakters ein viel geringeres präparatives Interesse zu, als ihren aromatischen Verwandten. Für das Durchdringen dieser Ansicht waren besonders zwei Gründe entscheidend. Erstens sind aliphatische Nitroverbindungen allgemein schwerer zugänglich und zweitens schwieriger reduzierbar, als Nitroverbindungen aromatischen Charakters. Nun sind aber eben gewisse Reduktionsprodukte der Nitroverbindungen, so in erster Reihe Aminoderivate, ganz besonders wichtig; man bedenke nur, dass in vielen physiologisch wirksamen Verbindungen eine aliphatisch gebundene Aminogruppe aufzufinden ist. Zieht man nun noch in Betracht, dass neuerlich eben solche Nitroverbindungen aliphatischen Charakters, deren isologe Aminoabkömmlinge von grosser Bedeutung sind, durch spezielle Synthesen (1) leicht zugänglich geworden sind, so wird es offensichtlich, dass brauchbare Reduktionsmethoden die präparative Bedeutung der aliphatischen Nitrokörper erheblich steigern würden.

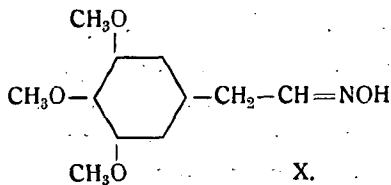
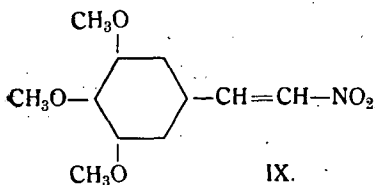
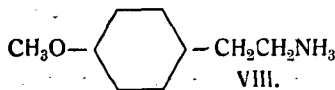
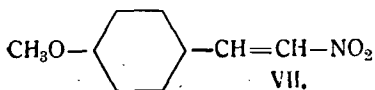
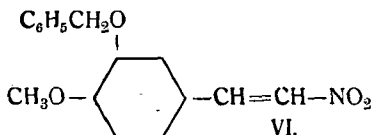
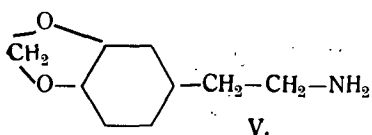
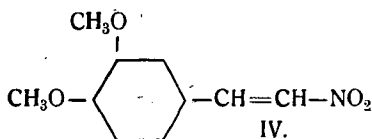
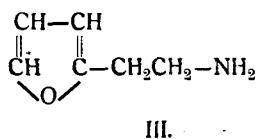
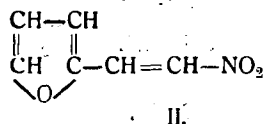
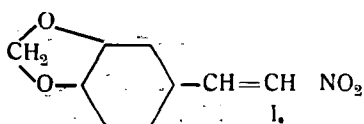
Seit einigen Jahren arbeiten wir an Synthesen, (2) bei welchen die eine Reaktionsfolge aus der reduktiven Umwandlung einer aliphatisch gebundenen Nitrogruppe zur Hydroxylamino- und weitergehend bis zur Aminogruppe besteht. Zu Beginn unserer Arbeiten bot die befriedigende Lösung dieses Schrittes grosse Schwierigkeiten, da weder rein chemische, noch katalytische Reduktionsmethoden erwünschter Weise zum Ziel führten. Nach vielen Herumsuchen griffen wir endlich zur elek-

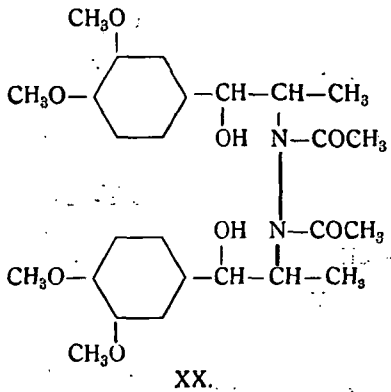
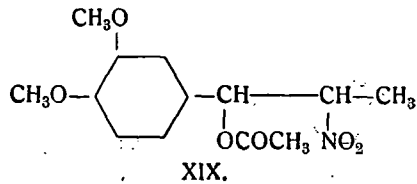
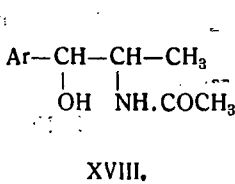
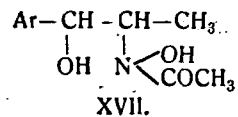
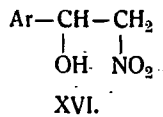
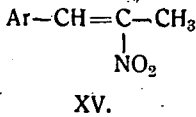
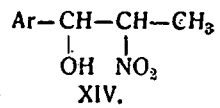
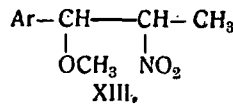
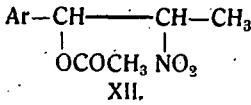
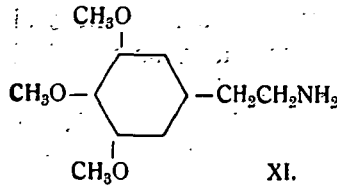
trolytischen Reduktionsmethode. Wir taten dies nur ungerne und notgedrungen, da die elektrochemische Reduktion der aliphatischen Nitrokörper im Schrifttum recht allgemein — von einigen vereinzelt Ausnahmen abgesehen — als unzuverlässige Methode bezeichnet wurde. Seitdem haben wir Verbindungen verschiedenen Typs mit aliphatisch gebundener Nitrogruppe auf diesem Wege mit bestem Erfolg reduzieren können.

Wir haben uns in unseren bereits veröffentlichten Arbeiten (1, 2) mit der Methodik des Verfahrens nicht eingehend beschäftigt. Es wäre nun am Platz über unsere diesbezüglichen Erfahrungen zusammenfassend zu berichten und zugleich eine kurze Übersicht der zerstreuten Schrifttumangaben zu bringen, die das Problem der elektrolytischen Reduktion verschiedener, aliphatischer Nitrokörper behandeln.

Die ersten Angaben über die elektrolytische Reduktion aliphatischer Nitroverbindungen stammen von P. PIERRON (3) (1899). Es gelang ihm unter Anwendung von Nickelkathoden und einer kathodischen Stromdichte von 0,4—0,75 Amp/qcm in saurem Medium Nitro-methan, -aethan und -propan in die entsprechenden Hydroxylamino- bzw. Aminoverbindungen zu überführen. Bei Zimmertemperatur entstand vorwiegend das Hydroxylaminoderivat, während bei 70—75° die höhere Reduktionsstufe (Amin) erreicht werden konnte. — Trotz den günstigen Ergebnissen von PIERRON konnte sich das elektrolytische Reduktionsverfahren aliphatischer Nitrokörper in organischen Laboratorien nicht einwurzeln, obzwar kurz darauf die Waldhofer Firma C. F. BÖHRINGER u. SÖHNE (4) in ihrer Patentschrift u. a. auch über die elektrolytische Reduktion des Phenyl-nitromethans berichtet. Nach dieser Erfindung gelingt es Phenyl-nitromethan (also einen Körper mit aliphatisch gebundener Nitrogruppe) unter Anwendung von Zinnkathoden, einer hohen Stromdichte (bis zu 1800 Amp/qm), einer Badspannung von 6.5 V und unter Kühlung des Kathodenraumes glatt, ohne Bildung von Nebenprodukten in das entsprechende Amin zu überführen. — Auch wurde kurz darauf von FRANK (5) für die Brauchbarkeit der elektrolytischen Reduktionsmethode in der aliphatischen Reihe ein beweiskräftiges Resultat durch die Reduktion des Trichlor-nitromethans geliefert; diese Verbindung konnte nämlich leicht zu N-Methyl-hydroxylamin und bis

zu Methylamin reduziert werden, es liess sich also sogar die reduktive Abspaltung des Halogens verwirklichen. — Obzwar C. F. BÖHRINGER u. SÖHNE, (6) ferner auch H. J. BACKER (7) auch die elektrolytische Reduktion von Nitroaminen zu Hydrazinderivaten glückte, finden wir im späteren Schrifttum eine weite Zeitspanne hindurch über die Anwendung der elektrolytischen Reduktion in der Reihe der aliphatischen Nitrokörper keine Angaben mehr. Nur in der Patentanmeldung der Firma FR. BAYER u. CO (8) taucht wiederum einmal das elektrolytische Reduktionsverfahren auf, um dann anscheidend der Vergessenheit zu verfallen. — Die Patentschrift von FR. BAYER u. CO befasst sich mit der elektrolytischen Reduktion des 3,4-Methylenedioxy- ω -nitro-styrols (I) und 15 Jahre später wurde eben an ungesättigten Nitroverbindungen diesen Typs das elektrolytische Reduktionsverfahren durch R. TAKAMATO (9)





endlich einmal in die Laboratoriumspraxis des Organikers mit Erfolg eingeführt. TAKAMATO gelang es Furyl-nitro-äthylen (II) in saurem Medium unter Anwendung von amalgamierten Nickelkathoden und einer Stromdichte von 4–4,5 Amp/qdm in einer Ausbeute von 91 % in das entsprechende gesättigte Amin (III) zu überführen. Bald darauf bediente sich bei der Reduktion des 3,4-Dimethoxy- ω -nitro-styrols (IV) auch T. KONDO (10)

dieser Methode; das Kathodenmaterial war hier Blei. Gleicher Weise führten auch Y. TANAKA und T. MIDZUNO (11) die reduktive Darstellung des Homopiperonylamins (V) aus dem entsprechenden ω -Nitro-styrol aus. — R. ROBINSON und S. SUGASAWA (12) arbeiteten mit derselben Methode bei der Reduktion des ω -Nitro-3-benzyloxy-4-methoxy-styrols (VI) desgleichen auch M. P. J. M. JANSEN, (13) der 4-Methoxy- ω -nitro-styrol (VII) nach der Vorschrift von KONDO in Homoanisylamin (VIII) überführen konnte.

Es soll jedoch bemerkt werden, dass JANSEN und später auch G. BÄRGER u. Mitarbeiter (14) der Meinung Ausdruck gaben, dass die Methode wenig zuverlässig sei, was hauptsächlich in den stark schwankenden Ausbeuten merkbar wäre. Es ist wohl auch diesen kritischen Bemerkungen zuzuschreiben, dass der elektrolytischen Reduktionsmethode von weitem nicht die Anerkennung gewidmet wurde, die sie reichlich verdienen sollte. Die Zuverlässigkeit der Methode ist nämlich ganz ausgezeichnet, *wenn* man gewisse Bedingungen mit grösster Strenge einhält. So spielt in erster und hauptsächlichster Reihe das Kathodenmaterial die entscheidend wichtigste Rolle. Dieser Umstand wurde wohl allgemein nicht genügend beachtet, da zwar zur Erzielung einer relativ hohen Überspannung die Anwendung von Bleikathoden immerhin bevorzugt wurde, man legte jedoch auf die Beschaffenheit des zur Anwendung gelangenden Bleies anscheinend kein Gewicht. Nun wissen wir aber schon aus Arbeiten von J. TAFEL, (15) dass der Wert der Überspannung durch Verunreinigungen (z. B. Silber) des technischen Bleies ganz besonders vermindert wird, was ein ganz beträchtliches Herabsinken des Reduktionseffektes zur Folge haben kann. TAFEL arbeitete auch ein einfaches Verfahren aus, das zur chemischen Reinigung der Kathodenfläche geeignet ist und im Wesen daraus besteht, dass man die Verunreinigungen (hauptsächlich Silber) der Bleifläche anodisch herauslöst. Dieses „Formen“ der Kathode wird derart durchgeführt, dass man sie vor Gebrauch auf kurze Zeit im Schwefelsäurebad als Anode schaltet; die mit Bleiperoxyd überzogene Fläche wird dann als Kathode bei der Reduktion verwendet. — Wir selbst haben das Überziehen mit einer dünnen Schichte Elektrolytbleies bevor-

zugt; das Resultat war dasselbe: der Reduktionseffekt und die Reproduzierbarkeit der Versuche waren ausgezeichnet.

Unsere Reduktionsversuche mit Elektrolytbleikathoden waren bereits im Gange, als K. H. SLOTTA und G. SZYSZKA (16) eine Arbeit über die rationelle Synthese des Mezcalins veröffentlichten, in der die elektrolytische Reduktion der Nitrostyrole gebührend gewürdigt wurde. Diese Synthese des Mezcalins bildet ein beweiskräftiges Dokument für die Brauchbarkeit und sogar fallweise Unentbehrlichkeit der elektrolytischen Reduktionsmethode. Es geht nämlich der einfachste Weg der Mezcalinsynthese, der auch schon bei der Konstitutionsaufklärung des Mezcalins (XI) durch E. SPÄTH (17) eingeschlagen wurde, vom leicht zugänglichen 3.4.5-Trimethoxy- ω -nitrostyrol (IX) aus. Die Reduktion des in 88 prozentiger Ausbeute gewinnbaren Nitrostyrols bot aber grosse Schwierigkeiten. SPÄTH selbst gelang die Reduktion in zwei Schritten: zuerst wurde mittels Zink in Eisessiglösung bis zum Oxim (X) reduziert, dann letzteres mittels 4 prozentigem Natriumamalgam (auf 33,6 g Nitrostyrol 1,5 kg Amalgam!) bis zum Mezcalin (XI) — also der entsprechenden Aminoverbindung — weiter reduziert. Die Ausbeuten sind jedoch besonders bei der zweiten Reduktionsphase sehr ungünstig (kaum 10 %!), ein Umstand, auf den schon K. H. SLOTTA und H. HELLER, (18) ferner auch J. B. SHOESMITH und R. C. CONNOR, (19) weiterhin selbst E. SPÄTH und A. DOBROWSKY (20) früher aufmerksam machten. Die sonst so ausgezeichnete katalytische Reduktionsmethode konnte auch nicht viel am Verfahren verbessern; die zur Reduktion von aliphatischen Nitrokörpern vorgeschlagene Methode von A. SKITA und F. KEIL, (21) die unter 3 Atm. Überdruck in wasserfreiem Medium mit kolloidalem Platin arbeitet, vermochte die Ausbeute nur bis zu 25 % zu erhöhen. Nun gelang es SLOTTA und SZYSZKA das Nitrostyrol (IX) auf elektrochemischem Weg mit 80 prozentiger Ausbeute in Mezcalin zu überführen, wobei natürlich auf die chemische Reinheit des als Kathodenmaterial dienenden Bleies (Formen nach *Tafel*) grosses Gewicht gelegt wurde, weiterhin auch auf die Temperatur und den optimalen Wert der kathodischen Stromdichte sorgfältigst geachtet wurde. Bei strenger Beachtung all dieser Bedingungen liess sich die reduktive Umwandlung verschiedener

Nitrostyrole nach Beobachtungen von K. H. SLOTTA und G. HABERLAND (22) immer leicht durchzuführen; Reproduzierbarkeit und Ausbeute liessen nichts an sich zu wünschen übrig.

Unsere gleichsinnigen Erfahrungen erstrecken sich nicht nur auf das Gebiet ungesättigter Nitroverbindungen aliphatischen Charakters vom Typ des ω -Nitro-styrols, sondern auch auf die Gruppe der Aryl-nitroalkohole (Aethanole und Propanole, XII—XVI) als auf Verbindungen, deren Reduktionsprodukte die wichtigen Aryl-alkanol-amine, ferner die ebenfalls wertvollen Aryl-alkanol-hydroxylamine sind. Beiden Verbindungstypen kommt bei der Synthese physiologisch wirksamer Basen (Papaverin- und Ephedrinabkömmlinge) ein erhöhtes Interesse zu. Entscheidend für die erreichte Reduktionsstufe ist ausser der Temperatur in erster Reihe das Kathodenmaterial, das den Wert der Überspannung, der ja den Reduktionseffekt einschneidend beeinflusst, determiniert. Die Stromdichte kann dabei zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken. Technisches (also chemisch nicht reines) Blei, oder Kupfer führen die Reduktion nur bis zur Hydroxylaminostufe, während an Kathoden, deren Fläche mit chemisch reinen Blei überzogen ist, der Reduktionsvorgang bis zur Aminostufe läuft. Deutlich ist auch der Einfluss der Temperatur zu merken; während eine höhere Temperatur (50—60°) des Katholyts die Bildung des Aminoderivates begünstigt, ist es — wenn man nur bis zur Hydroxylaminostufe reduzieren will — zweckmässig durch gute Kühlung die Temperatur des Katholyts nicht über die Raumtemperatur steigen zu lassen. Weitere Einzelheiten über die zweckmässigste Arbeitsweise sollen bei der näheren Beschreibung der Versuchstechnik weiter unten angegeben werden.

In der Tabelle haben wir einen Teil unserer Versuchsergebnisse kurz zusammengefasst. Insgesamt finden wir hier mit 4 verschiedenen Verbindungstypen (XII—XV) durchgeführte Reduktionsversuche verzeichnet; von prinzipieller Wichtigkeit sind die Ergebnisse, die sich auf die Reduktion der Nitroalkohole beziehen (Typ XII, XIII, XIV), da derartige Verbindungen bisher zu den am schwierigsten reduzierbaren Nitroverbindungen gehörten. Wir haben deshalb den diesbezüglichen Versuchsergebnissen in der Tabelle verhältnismässig mehr

	Nitro- verbindung		Eisessig, Alkohol, cc. HCl	Kathoden material	Temperatur C°	Kath. Strom- dichte pro 1 qcm	c ₁ /c ₂	Gewonnenes Hydroxyl- aminoderivat		Gewonnenes Amino- derivat		Gesamt- aus- beute %	Schrifttum
	Typ.	Menge g						Menge g	Schmp C°	Menge g	Schmp C°		
1	XII	26*	140 260 25	Elektrolyt Pb.	50—60	0·07	2·36	—	—	12	141	52	(1)
2	"	50*	120 780 48	Techn. Pb.	35—40	0·07	1·65	17	144	—	—	36	(2)
3	"	23	100 300 15	"	25—30	0·04	1·2	19	162	—	—	71	(3)
4	"	20	100 300 20	Elektrolyt Pb.	40—50	0·07	2·5	—	—	14·1	124	82	(4)
5	"	15·5	100 200 13	"	50—60	0·07	2	—	—	9·1	131	66	(5)
6	"	12	80 160 12	Kupfer	20—30	0·04	1·3	8·4	176	—	—	74	(6)
7	"	20	134 266 26	Reines Pb.	20	0·07	2·47	11	"	4·3	131	82	(7)
8	"	10·5	70 210 13·6	"	32—42	0·07	2·28	1	"	7·2	"	87	(8)
9	"	14·7	100 200 19	"	42	0·07	1·5	4·3	"	6·9	"	83	(9)
10	"	15	100 200 20	"	42—45	0·07	2·2	2·2	"	9·6	"	90	(10)
11	"	15·5	103 207 20	"	45	0·07	2·27	0·7	"	11·1	"	85	(11)
12	"	20	130 270 15	Techn. Pb.	25—30	0·03	1·4	13·9	178	—	—	73	(12)
13	"	20	100 200 13	Elektrolyt Pb.	45—50	0·07	2·5	—	—	—	165	—	(13)
14	"	1·5	6 44 2	"	40—50	0·07	2·5	—	—	0·5	163	37	(14)
15	XIII	5·5	80 80 6·5	"	30—50	0·1—0·05	2	—	—	—	180 (Chlor- hydrat)	—	(15)

	Nitro- verbindung		Eisessig- Alkohol- cc. HCl ccm.	Kathoden material	Temperatur C°	Kath. Strom- dichte pro 1 qcm	c ₁ /c ₂	Gewonnenes Hydroxyl- aminoderivat		Gewonnenes Amino- derivat		Gesamtaus- beute %	Schrifttum
	Typ.	Menge g						Menge g	Schmp C°	Menge g	Schmp C°		
16	XIII.	4	20 70 5	Techn. Pb.	30-40	0·07	2	—	128	—	—	—	(16)
17	XIV	10·5	70 140 8	Elektrolyt Pb.	50-55	0·07	2·5	—	—	7·5*	195 (Chlor- hydrat)	82	(17)
18	XV	5	50 70 8	„	30	0·07	2·5	—	—	—	188 (Chlor- hydrat)	—	(18)
19	„	4	50 150 10	Techn. Pb.	30	0·07	1·2	—	—	—	187 (Chlor- hydrat)	—	(19)

1—2: Ar = 4 — Methoxy-phenyl — 3—4: Ar = 3·4 — Methylendioxy-phenyl —
5—11: Ar = 3·4 — Dimethoxy-phenyl — 12—13: Ar = 3 — Acetoxy — 4 — Methoxy-
phenyl — 14: Ar = 3, 4, 5 — Trimethoxy-phenyl — 15: Ar = 3, 4 — Dimethoxy-phenyl —
16: Ar = 3, 4, 5 Trimethoxy-phenyl — 17—18: Ar = 3, 4 — Methylendioxy-phenyl — 19:
Ar = 3, 4, 5 — Trimethoxy-phenyl — (1) (2): Journ. prakt. Chem. 148 (1937) 124 (3): Lieb.
Ann. 518 (1935) 242 (4): Lieb. Ann. 518 (1935) 243 (5): Lieb. Ann. 518 (1935) 236 (6):
Lieb. Ann. 518 (1935) 239 (7)—(11) Unveröffentlicht (12) Journ. prakt. Chem. 143 (1935)
293 (13) Journ. prakt. Chem. 143 (1935) 295 (14) Journ. prakt. Chem. 148 (1937) 11 (15)
Journ. prakt. Chem. 142 (1935) 288 (16) Journ. prakt. Chem. 142 (1935) 290 (17) Journ.
prakt. Chem. 142 (1935) 289 (18) Lieb. Ann. 518 (1935) 242 (19) Journ. prakt. Chem. 138
(1933) 272.

Raum gewidmet. Wie ersichtlich, liessen sich auch diese Ver-
bindungen unter gewissen Versuchsbedingungen mit sehr
gutem Erfolg reduzieren.

Als Erläuterung zur Tabelle soll noch kurz folgendes be-
merkt werden: Bei sämtlichen in der Tabelle angeführten Ver-
suchen wurde als Anolyt 20 prozentige Schwefelsäure, als Ano-
denmaterial technisches Blei angewendet. In der Spalte c₁/c₂
ist die Beziehung verbrauchte Strommenge: theoretisch erfor-
derliche Strommenge angeführt. Die „Gesamtausbeute“ ist,
wenn bei ein und demselben Prozess zwei verschiedene Reduk-
tionsprodukte gefasst wurden, durch Addition der einzelnen
Ausbeuten ermittelt worden. Versuche 8—11 sollen besonders
den Einfluss der Temperatur und der Strommenge veranschau-
lichen.

* Rohprodukt!

Um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen möchten wir noch bemerken, dass die bei der Reduktion des Verbindungstyps (XII) gewonnenen Derivate während ihrer Isolierung eine spontane Acetylwanderung von O zum N erfuhren, so dass sie als N-Acetyl-derivate (XVII u. XVIII) gefasst wurden.

Ausser den in der Tabelle verzeichneten Versuchen haben wir auch Nitroverbindungen vom Typ (XVI) der elektrolytischen Reduktion mit vollem Erfolg unterworfen und auf diese Weise Aminoäthanoole darstellen können. Da wir über diese Versuche an anderer Stelle ausführlich berichten werden, haben wir sie in die Tabelle nicht aufgenommen.

Ein besonders nennenswertes Beispiel eines bimolekularen Reduktionsproduktes lieferte die elektrolytische Reduktion des α -Veratryl- β -nitro-propanol-acetats (XIX), das u. a. das allerdings ziemlich schwer fassbare Hydrazinderivat lieferte. Aus theoretischem Standpunkt ist dieser Befund umsomehr wichtig, da bisher diese Reaktionsrichtung nur bei aromatischen Nitroverbindungen beobachtet wurde. Aus den Eigenschaften des Hydrazinderivates kann mit Recht darauf geschlossen werden, dass bei seiner Isolierung die Acetylgruppe ebenso vom O zum N gewandert ist, wie dies bei den Amino- und Hydroxylaminoderivat der Fall war. Der Verbindung käme daher die Formel (XX) zu. Die nähere Beschreibung der Gewinnungsart dieser Verbindung soll im Vershusteil angegeben werden.

Zusammenfassend lässt sich nun auf Grund unserer eigenen Erfahrungen der Schluss ziehen, dass sich die elektrolytische Reduktionsmethode auch bei der Reduktion solcher Nitrokörper, die eine aliphatisch gebundene Nitrogruppe führen, mit bestem Erfolg anwenden lässt, wenn man gewisse Versuchsbedingungen strengstens beachtet. Da nun eben Reduktionsprodukte vieler leicht zugänglichen, aliphatischen Nitrokörper besonders aus präparativem Standpunkt sehr wichtig sind, so kann man wohl behaupten, dass die elektrolytische Reduktionsmethode diesen Körpern eine präparative Bedeutung gab, die früher im allgemeinen nur den sehr leicht reduzierbaren aromatischen Nitroverbindungen zukam.

Methodik.

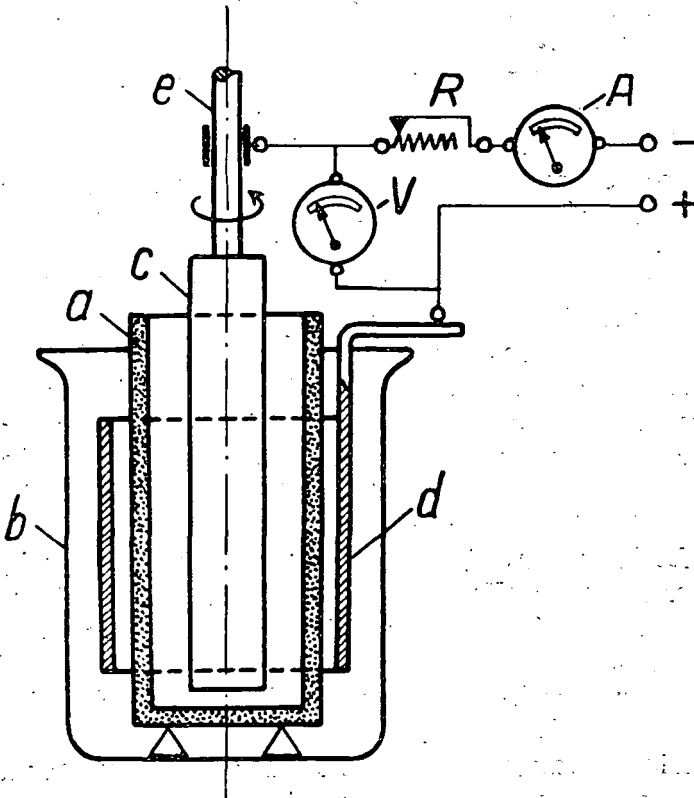
Die Versuchsanordnung schildert nebenstehende Abbildung. Zur Aufnahme des Katholyts dient die poröse Tonzelle „a“. Sie wird in ein Becherglas („b“) gestellt, das die Anodenflüssigkeit enthält. *Kathode* („c“): geschlossener Blei- oder Kupferzylinder, an dem oben eine zentrierte Achse („e“) angehängt ist, die das Verbinden mit einem Rührwerk („Cenco“-Motor) ermöglicht. Zur Bereitung der Kathode verwendet man entsprechende Kupfer- oder Bleirohre des Handels; das untere Ende soll durch Schweissen mit dem eigenen Metall abgeschlossen werden. Ist die chemische Reinheit der Bleikathodenfläche erwünscht, so überzieht man sie mit einer dünnen Schichte Elektrolytbleies folgender Weise: man säubert vorerst recht sorgfältig die Fläche und zwar so, dass man sie zuerst mit einem mit Benzol, dann mit einem mit verdünnter Natronlauge durchtränkten Lappen stark abreibt und schliesslich mit destilliertem Wasser gründlich abwäscht. Nun wird der gesäuberte Bleizylinder als rotierende Kathode in folgendes, angeheiztes Bad gehängt: 400 ccm heiss gesättigte Bleichloridlösung (das Bleichlorid soll chemisch rein sein!) + 4 g Hydroxylamin-chlorhydrat + 20 ccm konz. Salzsäure; Anode: Platindraht von der Länge der Kathode; Temperatur 70—80° (das Bad soll auch während des Vorganges erwärmt werden); Badspannung: 1.6—1.8 V (man verwendet am zweckmässigsten zwei in Serie gebundene Akkumulatorzellen). Hält man all diese Bedingungen streng ein, so scheidet sich das Blei als glatter, gleichmässiger, stark anhaftender Überzug auf der Kathodenfläche ab. Eine so vorbereitete Kathode kann wiederholt bei der Reduktion verwendet werden, fast unbeschrenkt dann, wenn beim Reduktionsvorgang als Anode ein Platindrathnetz angewendet wird. *Anode*: Bleizylinder, oder Platindrathnetz. *Katholyt*: Die zu reduzierende Nitroverbindung wird fein zerpulvert und in einem Gemisch von Eisessig, Alkohol und konz. Salzsäure aufgenommen (auf 1 g Nitroverbindung wurden in den meisten Fällen 6—7 ccm Eisessig, 12—14 ccm Alkohol und 1.3—2 ccm konz. Salzsäure genommen). Der Regel nach sind die Verbindungen bei Zimmertemperatur in der angewandten Lösungsmittelmenge nicht vollkommen löslich. Mit fortschreitender Reduktion jedoch tritt allmählich vollkommene

Lösung ein, besonders schnell dann, wenn man bei 50—60° arbeitet. *Anolyt*: 20 prozentige Schwefelsäure. Zur Regelung der *Stromdichte* (s. unten) wird ein Widerstand („R“) angebracht. *Messinstrumente*: Intensitätsmesser bis 20 Amp („A“) und Voltmeter („V“) bis 20. V. Als *Stromquelle* dient ein Dynamo von 120 V Spannung; es genügt jedoch eine Spannung, die nur etwas höher ist, als die notwendige Badspannung (bis 12 V; s. später. Die *Temperaturregelung* erfolgt durch eine mit Leitungswasser gespeiste Kühlschlange aus Glas, die den Kathodenraum durchläuft. Übrigens kann auch der Anodenraum, oder selbst die Kathode von innen gekühlt werden. Will man sehr streng auf eine tiefere Temperatur achten, so stellt man die ganze Zelle in Eiswasser. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch ein eingehängtes Thermometer. *Substanzmengen und Masse der Apparatur* hängen selbstredend zusammen. Wir haben Reduktionsversuche mit 1—100 g Nitrosubstanz ausgeführt. Bei Substanzmengen von 1—2 g wurden Tonzellen von 3 cm Durchmesser und 9 cm Höhe gebraucht; die Kathode hatte in diesem Falle einen Durchmesser von 1.5 cm, ihre Höhe betrug 10—12 cm, ihre aktive, also in den Katholyt eintauchende, Fläche 30—35 qcm. Bei mittleren Substanzmengen (5—20 g) gebrauchten wir Tonzellen vom Durchmesser 5—8 cm, von der Höhe 14—16 cm und Kathoden, deren Durchmesser 2—3 cm, Höhe 15—20 cm und aktive Fläche 50—100 qcm betrug. Bei grossen Substanzmengen (100 g) wurden Tonzellen von 1.5 l Innenraum verwendet; man muss in diesem Falle mit einer innengekühlten Kathode arbeiten, deren Durchmesser 4,5 cm, Höhe 25 cm, aktive Fläche 300 qcm beträgt; da diese Kathode fix steht, wurde ein Spiralglasrührer in die Kathodenflüssigkeit eingetaucht.

Arbeitsvorgang. Man verbindet zuerst die Apparatur mit der Stromquelle und füllt erst nacher die Elektrodenräume an und zwar gleichzeitig beide. Die Menge des Anolyts wird so gewählt, dass zwischen den Flüssigkeitshöhen der zwei Räume kein merklicher Unterschied bestehe. Während des Anfüllens lässt man nur einen schwachen Strom durch die Zelle streichen und bringt erst nachher den Strom auf die durch die Stromdichte bedingte Stärke. Dem Katholyt wird vor dem Einfüllen nur die Hälfte der erforderlichen Salzsäure zugesetzt (also auf 1 g Nitroverbindung höchsten 1 ccm konz. Salsäure); nun steigt die

Badspannung vom anfänglichen 7.5—8 V allmählich bis 10—12 V an; ist diese Grenze erreicht, so setzt man die zweite Hälfte der Salzsäure zu.

Die Reduktion bis zur Hydroxylaminostufe unterliegt folgenden Bedingungen: *a)* Technisches Blei oder Kupfer als Kathode, *b)* Raumtemperatur des Katholyts, *c)* Stromdichte 0.03—0.04 pro 1 qcm Kathodenfläche, *d)* Strommenge höchstens 1.3-fach der theoretischen.



Die Reduktion bis zur Aminostufe unterliegt folgenden Bedingungen: *a)* Chemisch reines Blei als Kathode, *b)* optimale Temperatur des Katholyts 50—60°, *c)* Stromdichte 0.07 Amp pro 1 qcm Kathodenfläche, *d)* Strommenge 2—2.5-fach der theoretischen.

Isolierung der Reduktionsprodukte. Nach erfolgter Reduktion stumpft man in den meisten Fällen die Azidität des Katholyt durch Hinzufügen einer gesättigten wässrigen Natrium-

acetatlösung ab und dampft bei Unterdruck und bei einer Badtemperatur von höchstens 50° bis auf das zehntel Volumen ein. Der Regel nach scheiden sich die schwerer löslichen Hydroxylaminoderivate (beim Verbindungstyp XII als N-Acetyl-derivate) kristallin aus, fast vollständig besonders dann, wenn man die eingeengte Lösung kurze Zeit zwischen Eis stehen lässt. Das Filtrat wird nun mit fester Soda bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, wobei in der Mehrzahl der Fälle die Aminoderivate (beim Verbindungstyp XII als N-Acetyl-derivate) kristallin oder als beim Abkühlen ziemlich rasch erstarrende Öle zur Ausscheidung gelangen. Um die Ausbeute zu erhöhen extrahiert man die Mutterlauge (oder noch vor dem Filtrieren das sodaalkalische Reaktionsgemisch) mit warmem Chloroform möglichst schnell aus. Aus dem chloroformigen Auszug scheiden sich dann nach dem Abkühlen — besonders auf Zusatz von viel Benzol — die Aminoderivate in vorzüglicher Reinheit aus. Man wäscht sie mit Benzol, (in welchem besonders die N-Acetyl-derivate praktisch unlöslich sind), gründlich nach. Legt man Gewicht darauf, dass bei den N-Acetyl-derivaten das Aminoderivat vom analogen Hydroxylaminoderivat vollkommen frei sei, so versetzt man das sodaalkalische Gemisch vor der Extraktion mit wenig verdünnter Natronlauge; die N-Acetylhydroxylaminoderivate sind nämlich in kaustischen Alkalien löslich, da sie mit diesen eine Salzbildung eingehen.

Isolierung des Hydrazinderivates (XX). α -Veratryl- β -nitropropanol-acetat (XIX) wurde unter Anwendung einer chemisch reinen Bleikathode und einer Stromdichte von 0,07 Amp/qcm bei Raumtemperatur der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Die Verarbeitung des Katholyts erfolgte in oben angegebener Weise. Die chloroform-benzöliche Mutterlauge des Aminoderivates wurde bei Unterdruck ganz eingedampft und das so erhaltene ölige Produkt mit wenig eiskaltem Benzol digeriert. Dabei gelangte der Rest der Aminoverbindung zur Ausscheidung. Nun wurde das Filtrat bei Unterdruck wiederum ganz eingedampft und das zurückgebliebene gelblichbraune Öl in warmen verdünnten Methanol aufgenommen. Nach dem Abkühlen schied sich in ganz geringer Menge ein Kristallprodukt aus, das aus wässrigem Methanol wiederholt umgelöst wurde. Man kristallisierte zum Schluss aus Aethylacetat um und ge-

langte so zu weichen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 140° unter Zersetzung schmolzen. Eine Mischprobe mit dem bei 132° schmelzenden Aminoderivat (Typ XVIII) schmolz bei 107° ergab also eine beträchtige Depression. Das Produkt ist in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren augenblicklich nicht löslich (N-Acetylderivat!). Die Substanz ist ziemlich luftempfindlich und färbt sich schon bei Raumtemperatur nach längerem Stehen gelb. Ihre Reindarstellung bietet eben deshalb grosse Schwierigkeiten, besonders das Trocknen, da auch im Vakuum schon bei 40—50° eine geringe Zersetzung zu beobachten ist. Analyse:

4.309, 4.338 mg Subst.:	9.831, 9.792 mg CO ₂ ,	2.712, 2.73 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₃₅ O ₅ N ₂	Ber. C 61.87	H 7.19 %
	Gef. C 62,22, 61.56	H 7.04, 7.04 %

Schrifttum.

- 1 V. BRUCKNER: Lieb. Ann. 518 (1935) 233; V. BRUCKNER u. A. KRÁMLI: Journ. prakt. Chem. 143 (1935) 287, 148 (1937) 5, 117; V. BRUCKNER u. E. VINKLER: Journ. prakt. Chem. 142 (1935) 227.
2. Siehe unter 1; vgl. auch: V. BRUCKNER u. A. KRÁMLI Journ. prakt. Chem. 145 (1936) 291; Arch. Pharm. 272 (1935) 272.
3. Bull. Soc. Chim. Paris 21 (1899) 780; Ref.: Chem. Ztrbl. 1899 II. 700.
4. D. R. P. 116942; Ref.; Chem. Ztrbl. 1901 I. 150.
5. Inaugural-Dissertation, Giessen 1903
6. D. R. P. 167637; Ref.: Chem. Ztrbl. 1906 I. 1066
7. Rec. trav. chim. Pays-Bas 31, 142—195 u. 1—29; Ref.: Chem. Ztrbl. 1912 II. 909 u. 1912 I. 1442
8. D. R. P. 245523; Ref.: Chem. Ztrbl. 1913 I. 353
9. Journ. pharm. Soc. Japan 48, 22; Ref.: Chem. Ztrbl. 1928 I. 2399
10. Journ. pharm. Soc. Japan 48, 56; Ref.: Chem. Ztrbl. 1928 II. 55
11. Journ. pharm. Soc. Japan 49, 47; Ref.: Chem. Ztrbl. 1929 I. 2978.
12. Journ. chem. Soc. London 1931, 3169
13. Rec. trav. chim. Pays-Bas 50, 291
14. Ber. deutsch. chem. Ges. 66 (1933) 451
15. Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900) 2209
16. Journ. prakt. Chem. 137 (1933) 339
17. Wien. Monatsh. 40 (1919) 129
18. Ber. deutsch. chem. Ges. 63 (1930) 3029, 3032
19. Journ. chem. Soc. London 1927, 2230
20. Ber. deutsch. chem. Ges. 58 (1925) 1279
21. Ber. deutsch. chem. Ges. 65. (1932) 424
22. Angew. Chem. 46 (1933) 766