Réductions électrochimiques,

par M. H. J. BACKER.

Troisième Mémoire.

Réduction des nitrosamines.

Depuis les recherches connues de M. FISCHER ¹⁾ on regarde d'ordinaire la réduction des nitrosamines avec la poudre de zinc et l'acide acétique comme la seule méthode propre à préparer les hydrazines correspondantes.

Cependant, déjà en 1896 une méthode électrochimique a été décrite par M. AHRENS ²⁾ qui a réduit la nitrosopipéridine et quelques-uns de ses dérivés alkylés en solution sulfurique à l'aide d'une cathode de plomb. Ensuite M. GORR ³⁾ a réduit la diphénylnitrosamine et la naphtylphénylnitrosamine en solution acétique étendue, faisant usage d'une cathode de nickel qui, par l'addition de chlorure stanneux, fut étamée pendant l'expérience.

A l'occasion de mes recherches sur la réduction des nitramines ⁴⁾, j'ai aussi réduit quelques nitrosamines par voie électrochimique avec des cathodes étamées. Une cathode en platine, essayée dans la réduction de la nitrosopipéridine, s'est montrée beaucoup moins efficace.

¹⁾ A. 190, 152 (1878).

²⁾ Z. El. Ch. 2, 578 (1896). Ch. Ztschr. 2, 414 (1903).

³⁾ Thèse, Giessen 1903, 26. Voir BRAND, Die elektr. Red. org. Nitro-körper 1903, 266.

⁴⁾ R. 31, 1 et 142 (1912).

Comme liqueur cathodique j'ai pris des solutions ou des émulsions des nitrosamines dans l'acide sulfurique ou l'acide acétique étendus, ou dans une solution de sulfate sodique.

Une fois j'ai réduit la nitrosopipéridine avec un excès considérable d'électricité, expérience qui a montré que les hydrazines sont assez stables dans ces conditions, et qu'un excès modéré d'électricité ne nuira pas au rendement.

Le tableau suivant, renfermant les principaux résultats des expériences qui seront décrites dans ce mémoire, montre qu'une électroréduction bien choisie donne des rendements très satisfaisants et qu'elle est ordinairement préférable à la réduction chimique.

	Rendement.	Méthode de réduction.
Nitrosopipéridine.	81 % . . .	électr. Sn, H ₂ SO ₄ .
"	(82 %) . . .	chim. Zn, CH ₃ CO ₂ H ¹⁾ .
Dinitrosopipérazine	72 % . . .	électr. Sn, Na ₂ SO ₄ . aq.
"	55 % . . .	chim. Zn, CH ₃ CO ₂ H.
Phénylméthyl nitrosamine	79 % . . .	électr. Sn, CH ₃ CO ₂ H.
"	(33 %) . . .	chim. Zn, CH ₃ CO ₂ H ²⁾ .
Méthyl nitroso-urée	95 % . . .	électr. Sn, H ₂ SO ₄ .

Partie expérimentale.

Nitrosopipéridine.

La pipéridine, nitrosée de la manière usuelle en solution acide avec du nitrite de sodium, a donné 68 % du rendement théorique en nitrosopipéridine, distillant à 109—110° sous une pression de 20 m.m.

La réduction avec le zinc et l'acide acétique a été décrite par M. KNORR ¹⁾, qui a obtenu un rendement de 82 % en pipérylhydrazine. M. AHRENS ³⁾ a effectué cette réduction électrochimiquement en solution faiblement sulfurique avec une cathode de plomb; le rendement en hydrazine pure n'est pas mentionné.

¹⁾ KNORR, A. 221, 299 (1883).

²⁾ FISCHER, A. 236, 198 (1886).

³⁾ Z. El. Ch. 2, 578 (1896).

C'est avec une cathode de cuivre étamé que j'ai obtenu les meilleurs résultats. En employant une cathode en toile de platine, la nitrosopipéridine n'est attaquée que difficilement. Dans les deux cas la quantité d'hydrazine formée a été dosée en la transformant en tétrazone de la manière déjà décrite ¹⁾).

*Electroréduction dans l'acide sulfurique étendu
à cathode étamée.*

Liqueur cathodique: 3.1 gr. de nitrosopipéridine dans 120 c.c. d'acide sulfurique à 10%. Cathode: toile de cuivre étamé, 190 c.m.². Anode en plomb dans l'acide sulfurique à 20%. Quantité théorique d'électricité: 175 ampère minutes. Intensité de courant: 2 ampères (tension de 2.5 volts). En réduisant des solutions plus concentrées, on peut employer un courant plus fort, sans qu'il se dégage de l'hydrogène. L'appareil est refroidi par un courant d'eau.

Ce n'est qu'après le passage théorique d'électricité que l'hydrogène va se dégager.

L'hydrazine formée a fourni par l'oxydation 2.16 gr. de tétrazone, ou 81% du rendement théorique.

Dans une autre expérience j'ai fait passer deux fois la quantité théorique d'électricité, afin d'apprendre si l'excès d'hydrogène effectuerait la décomposition de la pipérylh-drazine avec production de pipéridine et d'ammoniaque ²⁾). 4 Gr. de nitrosopipéridine, traités de cette façon, ont donné 2.53 gr. de tétrazone, c'est plus de 73% du rendement théorique. Donc le grand surplus d'électricité n'a pas nui de façon considérable au rendement en hydrazine, et il n'y a pas lieu de craindre de dépasser quelque peu la quantité théorique d'électricité dans les électroréductions pareilles.

¹⁾ R. 31, 156 (1912).

²⁾ M. FISCHER a observé qu'à la longue les hydrazines sont décomposées quantitativement en amines et ammoniaque par le traitement avec du zinc et de l'acide chlorhydrique (A. 239, 248 [18-7]).

Electroréduction dans l'acide sulfurique étendu à cathode de platine.

Liqueur cathodique: 3 gr. de nitrosopipéridine dissous dans 50 c.c. d'acide sulfurique à 10 %. Cathode: toile en platine ayant une surface unilatérale de 49 c.m². Anode en plomb dans l'acide sulfurique à 20 %. Quantité théorique d'électricité: 170 ampère-minutes. Intensité de courant: 3 ampères.

L'hydrogène n'est utilisé que très incomplètement. Après le passage d'un petit surplus d'électricité, j'ai pu regagner 2.1 gr. de nitrosopipéridine inaltérée en extrayant la liqueur acide à l'éther. Ensuite il s'est formé par l'oxydation de l'hydrazine 0.25 gr. de tétrazone. Le rendement est donc de 10 %, ou bien, en tenant compte de la substance regagnée, de 32 %.

Dinitroso-pipérazine.

La dinitrosopipérazine ¹⁾ s'obtient en quantité presque théorique par nitrosation de la solution acide de la pipérazine avec du nitrite de sodium. Elle fond à 158° et ne se décompose que vers 260°.

Avant d'aborder la réduction de cette nitrosamine, j'en ai soumis quelques grammes à l'action de *l'acide azotique réel*, qui transforme les nitrosamines aromatiques en nitramines correspondantes ²⁾. Si la même réaction réussissait avec la dinitrosopipérazine, on disposerait d'une méthode simple pour préparer la dinitropipérazine. Or, la liqueur obtenue par dissolution prudente de la dinitrosopipérazine dans dix fois son poids d'acide azotique réel à —10° en faisant usage d'un agitateur mécanique, ne donna pas de précipité avec de l'eau. Dans ces circonstances la dinitropipérazine ne s'est donc pas formée.

¹⁾ LADENBURG, B. **24**, 2400 (1891).

²⁾ Voir: Die Nitramine und ihre Isomeren, AHRENS-HERZ'sche Sammlung 1912, p. 20.

M.M. SCHMIDT et WICHMANN ¹⁾ ont déjà décrit la *réduction* de la dinitrosopipérazine, sans cependant mentionner le rendement d'hydrazine.

Après avoir répété cette réaction, j'ai exécuté l'électroréduction, aussi bien en solution acide qu'en milieu neutre. Surtout la dernière méthode avec du sulfate de sodium comme électrolyte a donné un bon rendement. Pour reconnaître la diaminopipérazine $\text{NH}_2 \cdot \text{N} : (\text{CH}_2)_4 : \text{N} \cdot \text{NH}_2$, formée dans les réductions, j'en ai préparé les hydrazones décrites auparavant ²⁾, avec les aldéhydes benzoïque, anisique, salicylique et o-méthoxybenzoïque.

Réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique.

3.6 gr. de dinitrosopipérazine, délayés dans 12 gr. d'acide acétique, sont introduits en refroidissant dans 13 gr. de poudre de zinc, émulsionnés par un agitateur électrique dans 12 c.c. d'eau.

La liqueur filtrée, rendue alcaline et distillée, donne une solution présentant toutes les réactions de la diaminopipérazine. L'aldéhyde benzoïque a donné 4 gr. d'hydrazone, c'est 55 % du rendement théorique.

*Electroréduction dans l'acide acétique-sulfurique étendu
à cathode étamée.*

Liqueur cathodique: 3 gr. de dinitrosopipérazine émulsionnés dans 10 c.c. d'acide acétique et 70 c.c. d'acide sulfurique à 10 %. Cathode: toile de cuivre étamée, de 80 c.m². Anode de plomb dans l'acide sulfurique à 20 %. Intensité de courant: 5 ampères. En refroidissant l'appareil à l'extérieur par un mélange de glace et de sel on peut maintenir la température à 5° environ.

Ayant fait passer 300 ampère minutes, ce qui présente un surplus de 10 %, j'ai obtenu avec l'aldéhyde benzoïque 2.3 gr. d'hydrazone, ou 38 % du rendement théorique.

¹⁾ B. 24, 3245 (1891).

²⁾ R. 31, 163 (1912).

*Electroréduction dans une solution de sulfate de sodium
à cathode étamée.*

Liqueur cathodique: 3 gr. de dinitrosopipérazine, 20 gr. de sulfate de sodium cristallisé, 80 c.c. d'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique, émulsionnés par un agitateur. Cathode: toile de cuivre étamé de 80 c.m². Anode de plomb dans l'acide sulfurique à 20 %. L'intensité du courant, d'abord de 5 ampères, est réduite enfin jusqu'à 3 ampères. La température est maintenue au dessous de 10°. Une seule fois il faut ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique dilué à la liqueur cathodique afin de prévenir qu'elle ne prenne une réaction alcaline. La réduction finie, l'aldéhyde benzoïque précipite 4.35 gr. d'hydrazone, correspondant à 72 % du rendement théorique.

Phénylméthylnitrosamine.

La méthylaniline, traitée de la façon ordinaire en solution acide avec le nitrite de sodium, donne un rendement théorique de phénylméthylnitrosamine. La nitrosation en solution étherée avec l'acide azoteux anhydre n'est pas applicable dans ce cas, parce que le surplus de l'acide azoteux attaque le noyau benzénique ¹⁾.

C'est M. FISCHER ²⁾ qui a réduit la nitrosamine avec la poudre de zinc et l'acide acétique; 5 kilogrammes de phénylméthylnitrosamine technique lui ont fourni 2.085 kilogr. de sulfate de phénylméthylhydrazine, ou 33 % du rendement théorique. Comme produits accessoires s'étaient formés la méthylaniline et l'ammoniaque.

Pour l'électroréduction il faut tenir compte de l'instabilité des nitrosamines aromatiques vis-à-vis les acides minéraux, qui les transforment en nitrosanilines. La réduction avec l'acide acétique étendu comme catholyte a donné un rende-

¹⁾ Voir STÖRMER, B. **31**, 2523 (1898) et ma thèse, Leyde 1911, 176.

²⁾ A. **190**, 153 (1878); **236**, 198 (1886).

ment très satisfaisant en hydrazine. La décomposition en méthylaniline et ammoniacque, qui accompagne toujours la réduction chimique, ne s'accomplit donc pas notablement lorsqu'on se sert de cette méthode.

Electroréduction dans l'acide acétique étendu à cathode étamée.

Liqueur cathodique: 3.3 gr. de phénylméthylnitrosamine, 20 c.c. d'acide acétique et 60 c.c. d'eau. Cathode: toile de cuivre étamé, 120 c.m.² Liqueur anodique: solution concentrée de sulfate de sodium. Anode: cylindre de plomb. Quantité théorique d'électricité: 157 ampère-minutes. L'appareil est refroidi par de la glace.

L'intensité du courant, d'abord de 3 ampères, est enfin réduite à 1 ampère. L'hydrogène est bien utilisé, surtout au commencement.

La solution obtenue de la phénylméthylhydrazine donne les hydrazones connues avec les aldéhydes benzoïque, p-nitro-benzoïque et cinnamique ¹⁾. Le rendement en hydrazone benzoïque a été de 4.0 gr. ou 79 % de ce qu'exige la théorie.

α , α -Méthylnitroso-urée.

La méthylurée se prépare selon la méthode de HOFMANN ²⁾ en hydrolysant l' α , β -méthylacétylurée par l'acide azotique. Parti de 10 gr. de méthylacétylurée et 14 c.c. d'acide azotique (D. 1.4), j'ai obtenu 10 gr. de nitrate de méthylurée pur, ou bien 85 % du rendement théorique. En traitant ensuite ce nitrate par le nitrite de sodium selon M. v. BRÜNING ³⁾, je me suis procuré 5.9 gr. de méthylnitroso urée, ou 79 % de ce qu'exige la théorie.

¹⁾ R. 31, 184 (1912).

²⁾ B. 14, 2734 (1881).

³⁾ A. 253, 6 (1889).

La réduction de cette nitrosamine a été effectuée par M. v. BRÜNING¹⁾ avec la poudre de zinc et l'acide acétique; sans isoler la méthylsemicarbazide formée, il l'a tout de suite hydrolysée par de la potasse caustique pour obtenir la méthylhydrazine. M. M. YOUNG et OATES²⁾ qui ont plus tard répété la réduction ont condensé la semicarbazide avec l'aldéhyde benzoïque. Le rendement n'est cependant mentionné dans aucune des expériences.

L'électroréduction, que j'ai effectuée avec une suspension de la nitrosamine dans l'acide sulfurique étendu, a réussi tout de suite sans la moindre difficulté. Le rendement excellent du produit de réduction prouve que le dédoublement du groupe nitrosamino, observé par M. v. BRÜNING dans la réduction chimique, n'a pas lieu d'une façon sensible suivant la méthode que je vais décrire.

*Electroréduction dans l'acide sulfurique étendu à
cathode étamée.*

Liqueur cathodique: 80 c.c. d'acide sulfurique à 10%, dans lequel on introduit par petites quantités 5 gr. de méthylnitroso-urée, triturés avec un peu d'acide sulfurique étendu. Cathode: tube en étain couvrant en forme de spirale 150 c.m.² de la surface intérieure du diaphragme, et muni préalablement d'une couche mince d'étain spongieux. Anode: tube en plomb dans l'acide sulfurique à 20%. On fait couler de l'eau froide dans les deux électrodes. Quantité théorique d'électricité: 313 ampère-minutes. L'intensité du courant est maintenue à 5 ampères.

Enfin, après avoir neutralisé la majeure partie de l'acide sulfurique par le carbonate de sodium, j'ai agité la liqueur avec de l'aldéhyde benzoïque, qui a précipité 8.2 gr. de semicarbazone pure, correspondant à 95% du rendement théorique. La *benzal-méthylthydrazino-formamide*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N (CH_3) \cdot$

¹⁾ A. 253, 7 (1889).

²⁾ Soc. 79, 662 (1901).

$\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, cristallisée dans l'alcool dilué, a formé des aiguilles blanches fondant à 163° . M. M. YOUNG et OATES ¹⁾ ont trouvé $159-160^\circ$, tandis que M. M. MICHAELIS et HADANCK ²⁾ donnent 162° comme point de fusion. Aussi, pour prouver que j'avais le même composé entre les mains que M. M. YOUNG et OATES, j'ai transformé mon produit selon leurs indications en phénylméthylhydroxytriazol. Le produit obtenu a cristallisé dans l'alcool dilué sous forme d'aiguilles blanches et minces, fusibles à $220^\circ.5$ et présentant toutes les propriétés décrites.

Dans l'espoir que la méthylsemicarbazide $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ pourrait former une tétrazone, j'ai soumis sa solution étendue telle quelle, obtenue dans l'électroréduction de la méthylnitroso-urée, à l'action de plusieurs oxydants. Cependant, dans tous les cas examinés un dégagement d'azote s'est manifesté, sans qu'une tétrazone semblât se former.

Leide.

*Laboratoire de chimie organique
de l'Université.*

(Présenté à la Rédaction le 16 Septembre 1912.)

¹⁾ Soc. **79**, 662, 665 (1901).

²⁾ B. **41**, 3286 (1908).