

Thomas Kauffmann und Werner Burkhardt

Metallhydrazide, XVII¹⁾

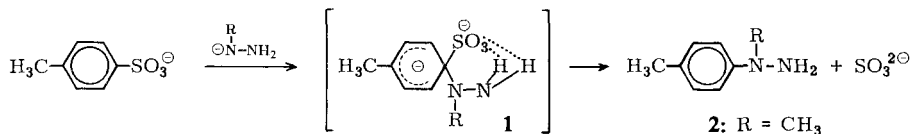
Synthese von Arylhydrazinen aus Natrium-arylsulfonaten und Natriumhydrazid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster sowie dem Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 21. März 1969)

Aromatische Sulfonsäuren lassen sich durch Umsetzung ihrer Natriumsalze mit Natriumhydrazid in hydrazin-haltigem Äther bei 35° rasch und in der Regel nahezu quantitativ in entsprechende Arylhydrazine überführen. Ähnlich glatt reagieren Natriumbenzolsulfonat mit Natriumhydrazid zu Phenylhydrazin und Natrium-4-methyl-benzolsulfonat mit Natriummethylhydrazid zu *N*-Methyl-*N*-[4-methyl-phenyl]-hydrazin. Diese Reaktionen verlaufen nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution. — Bei der Benzol-disulfonsäure-(1.3) wird mit Natriumhydrazid nur eine der beiden Sulfonsäuregruppen gegen den Hydrazinorest ausgetauscht, bei der 2.4.6-Trimethyl-benzolsulfonsäure tritt vorwiegend reduktive Entsulfonylierung ein.

Da bei der Synthese von Phenolen und Arylaminen aus Alkali-arylsulfonaten und Alkalihydroxiden²⁾ bzw. Alkali amid³⁾ hoch erhitzt werden muß, schien eine analoge Arylhydrazin-Synthese mit Natriumhydrazid wegen der Thermolabilität des Hydrazids wenig aussichtsreich. Überraschenderweise reagiert aber, wie Tab. 1 zeigt, Natriumhydrazid in einem Hydrazin/Äther-Gemisch (ca. 1:10 v/v) bereits bei 35° mit Natrium-arylsulfonaten rasch und in der Regel praktisch quantitativ zum entsprechenden Hydrazin-Derivat. Da keine Di- und Triarylhydrazine oder — etwa bei der Reaktion des Natriumsalzes der 4-Methyl-benzolsulfonsäure — keine stellungs-isomeren Arylhydrazine entstehen, verlaufen diese Reaktionen nicht nach dem Arin-Mechanismus, sondern, wie nachstehend formuliert, nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution.



¹⁾ Als XV. und XVI. Mittel. sollen gelten: *W. Burkhardt* und *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **79**, 57 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 84 (1967); *Th. Kauffmann*, *W. Burkhardt* und *E. Rauch*, *Angew. Chem.* **79**, 147 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 170 (1967). XIV. Mittel.: *Th. Kauffmann*, *K. Löttsch* und *D. Wolf*, *Chem. Ber.* **99**, 3148 (1966).

²⁾ Vgl. *A. Wurtz*, *Liebigs Ann. Chem.* **144**, 121 (1867).

³⁾ Vgl. *F. Sachs*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **39**, 3006 (1906).

Tab. 1. Umsetzung von Natriumhydrazid mit Natrium-arylsulfonaten sowie mit Natriumbenzolsulfinat in hydrazin-haltigem Äther bei 35°

Nr.	als Na-Salz eingesetzt	Reaktionszeit (Std.)	Molverh. Schwefelverb.: NaNH-NH ₂ : H ₂ N-NH ₂	Farbe des Reaktionsgemisches zu Beginn der Umsetzung	erhaltene Produkte	% Ausb.
1	Benzolsulfonsäure	1	1 : 5 : 5	braun	Phenylhydrazin	97
2	Benzolsulfinsäure	1	1 : 5 : 5	braun	Phenylhydrazin	94
3	2-Methyl-benzolsulfonsäure	1	1 : 5 : 5	orangerot	2-Methyl-phenylhydrazin	92
4	4-Methyl-benzolsulfonsäure	1	1 : 5 : 5	braun	4-Methyl-phenylhydrazin	98
5	2,4-Dimethyl-benzolsulfonsäure	1	1 : 5 : 5	orangerot	2,4-Dimethyl-phenylhydrazin	91
6	2,5-Dimethyl-benzolsulfonsäure	1	1 : 5 : 25	orangerot	2,5-Dimethyl-phenylhydrazin	93
7	3,4-Dimethyl-benzolsulfonsäure	1	1 : 5 : 5	ockergelb	3,4-Dimethyl-phenylhydrazin	94
8	2,4,6-Trimethyl-benzolsulfonsäure	2	1 : 5 : 25	orangerot	2,4,6-Trimethyl-phenylhydrazin Mesitylen	12 73
9	Biphenyl-sulfonsäure-(4)	3	1 : 5 : 25	dunkelgrün	Biphenyl-(4)-hydrazin Biphenyl	75 15
10	Naphthalin-sulfonsäure-(2)	1	1 : 5 : 5	violett	Naphthyl-(2)-hydrazin	27
11	Naphthalin-sulfonsäure-(2)	1	1 : 5 : 25	violett	Naphthyl-(2)-hydrazin	98
12	Benzol-disulfonsäure-(1.3)	1.5	1 : 5 : 25	rotorange	3-Hydrazino-benzolsulfonsäure	91
13	4-Amino-benzolsulfonsäure	1	1 : 5 : 5	lindgrün	(Ausgangsverbindung quantitativ zurückerhalten)	0

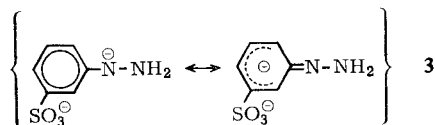
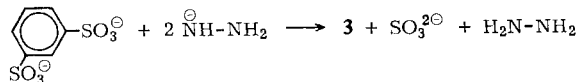
Vermutlich bestehen in dem intermediär auftretenden Addukt gemäß **1** zwischen Hydrazino- und Sulfonatgruppe Wasserstoffbrücken, die zu weiterer Delokalisierung der negativen Ladung des Dianions **1** führen. Daß sich das Addukt überraschend leicht bildet, mag auf eine analoge energienenkende Wechselwirkung zwischen Hydrazino- und Sulfonatgruppe im Übergangszustand der Adduktbildung zurückgehen.

Hierfür spricht, daß *Natrium-methylhydrazid* mit Natrium-4-methyl-benzolsulfonat in siedendem Äther analog der entsprechenden Reaktion mit Natriumhydrazid zu *N*-Methyl-*N*-[4-methyl-phenyl]-hydrazin (**2**) reagiert (Ausb. 73 % bei 3stdg. Umsetzung; Molverh. Sulfonat : Natrium-methylhydrazid : Methylhydrazin = 1 : 5 : 5), während *Natrium-N,N*-dimethyl-hydrazid, das keine entsprechende Wasserstoffbrücke ausbilden kann, unter diesen Bedingungen nicht auf Natrium-4-methyl-benzolsulfonat einwirkt. Erst bei Steigerung der Temperatur auf 80° (Lösungsmittel Benzol) konnte langsame Reaktion zu *N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-methyl-phenyl]-hydrazin (Ausb. 23 % bei 3stdg. Umsetzung) beobachtet werden.

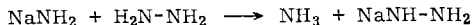
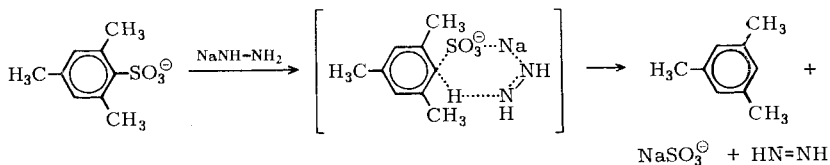
Vermutlich sind die intensiven Färbungen (vgl. Tab. 1, Versuche 1–12), die bei der Einwirkung von Natriumhydrazid auf aromatische Sulfonate entstehen, auf die intermediär auftretenden Addukte des Typs **1** zurückzuführen. Dementsprechend kommt es in der Regel mit fortschreitender Reaktion zu einer deutlichen Farbaufhellung.

Einer besonderen Besprechung bedürfen die Versuche 2, 8, 12 und 13 der Tab. 1. Versuch 2 zeigt, daß *Natrium-benzolsulfinat* analog dem entsprechenden Sulfonat mit Natriumhydrazid reagiert. Daß im Falle der Benzol-*disulfonsäure*-(1.3) nur eine der

beiden Sulfonatgruppen durch den Hydrazinorest ersetzt wird (Versuch 12), ist leicht verständlich: Das durch Substitution einer Sulfonatgruppe gebildete 3-Hydrazinobenzolsulfonat wird durch das überschüssige Natriumhydrazid zum Anion **3** deprotoniert, und dieses ist resistent gegen Natriumhydrazid, da der aromatische Kern infolge Mesomerie stark negativiert ist. Dementsprechend erwies sich im Versuch 13 4-Amino-benzolsulfonsäure als völlig resistent gegen überschüssiges Natriumhydrazid.



Im 2.4.6-Trimethyl-benzolsulfonat (Versuch 8) ist die Sulfonatgruppe von zwei Methylgruppen flankiert. In diesem Fall entstand nur wenig Hydrazinverbindung. Stattdessen erfolgte weitgehende reduktive Entsulfonierung. Offenbar vermag infolge sterischer Hinderung das Hydrazid-Ion das C-1 des aromatischen Kerns nur schwer anzugreifen und bevorzugt daher einen peripheren Angriff, der zum Austausch der Sulfonatgruppe gegen ein H-Atom führt. In Analogie zur reduktiven Enthlogenierung von *o*-Brom-anisol mit Lithium-amiden⁴⁾ sowie von Brom-mesitylen mit Natriumhydrazid⁵⁾ nehmen wir für diese Reaktion den nachstehenden Mechanismus an:



Im Gegensatz zu den übrigen Reaktionen der Tab. 1 trat bei der Umsetzung von Natriumhydrazid mit Natrium-2.4.6-trimethyl-benzolsulfonat starke Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff ein. Wie ein Kontrollversuch ergab, entstand das gebildete Mesitylen nur zum kleinen Teil (ca. 10%) durch Zersetzung des 2.4.6-Trimethyl-phenylhydrazins bei der Aufarbeitung.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie)*.

⁴⁾ R. A. Benkeser und C. E. DeBoer, *J. org. Chemistry* **21**, 281 (1956).

⁵⁾ Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **76**, 206 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 342 (1964); H. Henkler, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1962.

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen mit dem explosiven⁶⁾ (!) Natriumhydrazid wurden unter Reinstickstoff (0.02% O₂) in der früher beschriebenen Apparatur⁶⁾ vorgenommen, die durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild splittersicher abgeschirmt war. Die verwendeten Reagenzien und organischen Lösungsmittel waren wasserfrei, Hydrazin⁷⁾ war nahezu wasserfrei; der Hydrazin-Gehalt wurde jodometrisch⁸⁾ bestimmt. Das mit Hydrazin eingeschleppte Wasser wurde bei der Bildung des Natriumhydrazids mit entsprechend mehr Natriumamid gebunden.

1. Umsetzungen mit Natriumhydrazid (Tab. 1)

Ging man von einem *Natriumsulfonat* (im allgemeinen 0.02 Mol) aus, wurde dieses zusammen mit dem *Natriumamid* (Molverhältnisse s. Tab. 1) in 80 ccm absol. Äther im Reaktionsgefäß vorgelegt. Ging man dagegen von einer *freien Sulfonsäure* oder deren *Hydrat* aus, wurden diese Verbindungen zunächst im Reaktionsgefäß unter Eiskühlung mit vorgelegtem *Natriumamid* (Überschuß für die Sulfonatbildung und die Bindung des Wassers) umgesetzt. Anschließend ließ man das *Hydrazin* durch den Tropftrichter (unter Stickstoff!) zutropfen, wobei sich in endothermer Reaktion das *Natriumhydrazid* bildete, und spülte mit 20 ccm absol. Äther nach.

Bei der Zugabe des Hydrazins traten die in Tab. 1 (Spalte 5) angegebenen Färbungen auf. Beim Erwärmen auf 35° erfolgte in der Regel deutlich Farbaufhellung, bei Vers. 8 außerdem starke Stickstoff- und Ammoniak-Entwicklung. Nach den in Tab. 1 angegebenen Reaktionszeiten wurde die Suspension mit einem Eisbad auf ca. 0° gekühlt. Dann wurde durch tropfenweise Zugabe von 50 ccm wassergesättigtem Äther und anschließend durch langsames Zutropfen von 50 ccm Wasser (Vorsicht, Temperatur soll nicht über +10° steigen!) unter starkem Rühren hydrolysiert. Es bildeten sich jeweils klare farblose Phasen⁹⁾, von denen die wäßrige 3 mal ausgeäthert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3 mal mit 2*n* HCl ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei bei Vers. 8 und 9 die in Tab. 1 angegebenen Neutralsubstanzen gewonnen wurden. Die vereinigten sauren Extrakte wurden unter Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und mehrfach ausgeäthert. Beim Eindampfen der getrockneten Ätherauszüge hinterblieben die in Tab. 1 angegebenen *Arylhydrazine*, und zwar dem Schmp. (s. Tab. 2) zufolge in praktisch reiner Form.

Die Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte durch Analyse (freie Basen, Salze), Vergleich der Schmp. mit den Lit.-Schmp. und, soweit erforderlich, mittels IR-Spektrum.

Die Isolierung der *3-Hydrazino-benzolsulfonsäure* (aus 19 mMol Benzol-disulfonsäure-(1.3)) erforderte eine modifizierte Aufarbeitung: Die bei der Hydrolyse erhaltene gelbe wäßr. Phase wurde zur Beseitigung von überschüss. Hydrazin bei 100° i. Vak. (zuletzt Hochvak.) eingedampft. Der gelbe kristalline Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit halbkonz. Salzsäure unter Eiskühlung neutralisiert, die Lösung auf 40 ccm eingeeengt, heiß filtriert und auf 0° gekühlt. Durch Umkristallisieren (Wasser, Aktivkohlezusatz) des entstandenen braunen Niederschlags und Trocknen i. Vak. über Calciumchlorid erhielt man in 73proz. Ausb. praktisch reines *3-Hydrazino-benzolsulfonsäure-monohydrat* vom Schmp. 247–249°¹⁰⁾. Nach

⁶⁾ Th. Kauffmann, Ch. Kosel und D. Wolf, Chem. Ber. **95**, 1546 (1962).

⁷⁾ Trocknung nach Th. Kauffmann, H. Henkler, E. Rauch und K. Löttsch, Chem. Ber. **98**, 917 (1965).

⁸⁾ R. Stollé, J. prakt. Chem. [2] **66**, 332 (1902).

⁹⁾ Die organische Phase färbte sich infolge Oxydation der entstandenen Arylhydrazine bei Luftzutritt allmählich gelb. — Beim Ansäuern der wäßr. Phase trat bei allen Versuchen starker SO₂-Geruch auf als Folge der Bildung von Natriumsulfid.

¹⁰⁾ In der Literatur¹¹⁾ ist lediglich angegeben, daß wasserhaltige 3-Hydrazino-benzolsulfonsäure bei 110° Kristallwasser abgibt und nicht unter 200° schmilzt.

Umkristallisieren aus Wasser, Waschen mit absol. Äthanol und Trocknen i. Vak. über Calciumchlorid Schmp. bei 254–256° (Zers.).

$C_6H_8N_2O_3S \cdot H_2O$ (206.2) Ber. C 34.95 H 4.89 N 13.59 Gef. C 35.21 H 5.07 N 14.03

Aus der Mutterlauge des braunen Niederschlags wurden weitere 18% nach Zusatz von Benzaldehyd als Benzaldehydhydrazon¹¹⁾ isoliert.

Tab. 2. Roh- und Literaturschmelzpunkte der erhaltenen Arylhydrazine

Nr. des Versuchs	Arylhydrazin	Roh-Schmp.	Lit.-Schmp.
1	Phenylhydrazin	20°	19.6° ¹²⁾
2	Phenylhydrazin	20°	
3	2-Methyl-phenylhydrazin	50–55°	56° ¹³⁾
4	4-Methyl-phenylhydrazin	65–66°	65–66° ¹⁴⁾
5	2.4-Dimethyl-phenylhydrazin	83–85°	85° ¹⁵⁾
6	2.5-Dimethyl-phenylhydrazin	74–76°	78° ¹⁶⁾
7	3.4-Dimethyl-phenylhydrazin	53–55°	57° ¹⁷⁾
8	2.4.6-Trimethyl-phenylhydrazin	181–184° [*]	–
9	Biphenyl-(4)-hydrazin	125–128°	135–136° ¹⁸⁾
10	Naphthyl-(2)-hydrazin	115–117°	124–125° ¹⁹⁾
11	Naphthyl-(2)-hydrazin	115–117°	
12	3-Hydrazino-benzolsulfonsäure	247–249° ^{**)}	– 10)

^{*}) Roh-Schmp. des Monohydrochlorids²⁰⁾.

^{**)} Roh-Schmp. des Monohydrats.

Folgende Salze der dargestellten Arylhydrazine sind in der Literatur nicht beschrieben oder ohne nähere Angaben erwähnt:

4-Methyl-phenylhydrazin-pikrat: Aus Äthanol gelbe Nadelchen vom Schmp. 134–135° (Zers.).

$C_7H_{11}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (351.3) Ber. C 44.45 H 3.73 N 19.94 Gef. C 44.41 H 3.70 N 19.98

*2-Methyl-phenylhydrazin-hydrochlorid*²²⁾: Aus absol. Äthanol farblose Plättchen vom Schmp. 174–175° (Zers.).

$C_7H_{11}N_2[Cl]$ (158.6) Ber. C 53.00 H 6.99 N 17.66 Gef. C 52.71 H 6.91 N 17.38

2-Methyl-phenylhydrazin-pikrat: Aus absol. Äthanol gelbe Plättchen vom Schmp. 134–135°. $C_7H_{11}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (351.3) Ber. C 44.45 H 3.73 N 19.94 Gef. C 44.63 H 3.68 N 19.90

2.4-Dimethyl-phenylhydrazin-pikrat: Aus absol. Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 135–136° (Zers.).

$C_8H_{13}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (365.3) Ber. C 46.03 H 4.14 N 19.17 Gef. C 46.18 H 4.07 N 19.19

11) *H. Limpricht*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3409 (1888).

12) *E. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 73 (1908).

13) *M. Böslér*, Liebigs Ann. Chem. **212**, 338 (1882).

14) *E. Bamberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 574 (1898).

15) *A. Klauber*, Mh. Chem. **12**, 211 (1891).

16) *C. Willgerodt* und *W. Lindenberg*, J. prakt. Chem. **71**, 398 (1905).

17) *M. Padoa* und *F. Graziani*, Atti Reale Acad. naz. Lincei, Rend. **19**, I 489 (1910), C. **1910**, II, 149.

18) *H. Müller*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 3105 (1894).

19) *E. Fischer*, Liebigs Ann. Chem. **232**, 236 (1886).

20) 2.4.6-Trimethyl-phenylhydrazin ist in der Literatur²¹⁾ ohne Schmelzpunktangabe als sehr zersetzliche Base beschrieben. Die freie Base wurde in der vorliegenden Arbeit nicht isoliert, sondern in das unten beschriebene Monohydrochlorid vom konst. Schmp. 193–194° übergeführt, das in der Literatur²¹⁾ ebenfalls ohne Schmelzpunktangabe erwähnt ist.

21) *H. Franzen*, *A. Onsager* und *G. Faerden*, J. prakt. Chem. **97**, 336 (1918).

22) Das Monohydrat wurde ohne Schmp.-Angabe von *M. Böslér*¹³⁾ beschrieben.

2.5-Dimethyl-phenylhydrazin-pikrat: Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 133—134°. $C_8H_{13}N_2]C_6H_2N_3O_7$ (365.3) Ber. C 46.03 H 4.14 N 19.17 Gef. C 46.18 H 4.28 N 19.08

3.4-Dimethyl-phenylhydrazin-pikrat: Aus absol. Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 142 bis 143°.

$C_8H_{13}N_2]C_6H_2N_3O_7$ (365.3) Ber. C 46.03 H 4.14 N 19.17 Gef. C 46.28 H 3.99 N 19.20

2.4.6-Trimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid: Aus absol. Äthanol farblose Plättchen vom Schmp. 193—194° (Zers.).

$C_9H_{15}N_2]Cl$ (186.7) Ber. C 57.90 H 8.10 N 15.01 Gef. C 57.80 H 8.02 N 15.16

Biphenyl-(4)-hydrazin-pikrat: Aus Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 140—141°.

$C_{12}H_{13}N_2]C_6H_2N_3O_7$ (413.4) Ber. C 52.30 H 3.66 N 16.94 Gef. C 52.38 H 3.64 N 16.80

Naphthyl-(2)-hydrazin-pikrat: Aus Äthanol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 161—162°.

$C_{10}H_{11}N_2]C_6H_2N_3O_7$ (387.3) Ber. C 49.62 H 3.38 N 18.08 Gef. C 49.36 H 3.31 N 18.01

2. Umsetzung von 4-Methyl-benzolsulfonsäure mit Natrium-methylhydrazid bzw. Natrium-N.N-dimethyl-hydrazid

Mit Natrium-methylhydrazid: In 75 ccm trockenem Äther wurden in der Reaktionsapparatur⁶⁾ 6.1 g (0.14 Mol) Natriumamid vorgelegt. In diese Suspension wurden unter Eiskühlung und Rühren 3.8 g (0.02 Mol) 4-Methyl-benzolsulfonsäure-monohydrat mit 25 ccm Äther eingespült. Nachdem die in der Apparatur befindliche Luft durch Reinstickstoff verdrängt war, tropfte man 9.2 g (0.2 Mol) trockenes Methylhydrazin zu und erwärmte 3 Stdn. auf 35°. Bei der Aufarbeitung, die wie bei den Umsetzungen mit Natriumhydrazid erfolgte, erhielt man neben 0.22 g Vorlauf 1.99 g (73%²³⁾ gelbes Öl vom Sdp._{0.15} 63—64°, das zu Kristallen vom Schmp. 15—17° erstarrte. Nach der Analyse, dem IR-Spektrum (*p*-Substitutionsbande bei 810/cm) sowie Sdp. und Schmp. der freien Base und dem Schmp. des Pikrats (146—147°) handelt es sich um *N*-Methyl-*N*-[4-methyl-phenyl]-hydrazin (2) (Lit.: Sdp._{0.02}²⁴ 61—62°; Schmp.²⁵ 17°, Schmp. des Pikrats²⁴ 144—149°).

Da im IR-Spektrum der destillierten Base sowie des Vorlaufs die für *m*-Tolylhydrazine typische²⁴⁾ Bande bei 770/cm fehlt, dürfte praktisch kein *m*-Substitutionsprodukt entstanden sein.

Mit Natrium-N.N-dimethyl-hydrazid: Dieses Hydrazid reagierte in siedendem *N.N*-Dimethyl-hydrazin-haltigem Äther nicht mit Natrium-4-methyl-benzolsulfonat (Molverhältnis Sulfonat : Dimethylhydrazid : Dimethylhydrazin = 1 : 5 : 5). Nach 3stdg. Umsetzung (Molverhältnis Sulfonat : Dimethylhydrazid : Dimethylhydrazin = 1 : 5 : 3.5) in Benzol bei 80° (Arbeitsweise wie beim Versuch mit Natrium-methylhydrazid) erhielt man aus 3.8 g des Sulfonsäure-monohydrats 0.7 g (23%) farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 72—74°. Nach den Analysenwerten, dem IR-Spektrum (starke *p*-Substitutionsbande bei 815/cm; keine deutliche *m*-Substitutionsbande bei 770/cm²⁴⁾) und dünnschichtchromatographischen Untersuchungen (Aluminiumoxid G, Laufmittel Benzol, Entwicklung mit Joddampf) handelt es sich um reines *N.N*-Dimethyl-*N*'-[4-methyl-phenyl]-hydrazin. Diese Verbindung wurde bisher nur im Gemisch mit dem 3-Isomeren erhalten²⁴⁾.

$C_9H_{14}N_2$ (150.2) Ber. C 71.96 H 9.39 N 18.65 Gef. C 71.89 H 9.20 N 18.60

Bei Versuchen, kristalline Salze oder Derivate zu gewinnen, entstanden nur harzige Produkte.

²³⁾ Die tatsächliche Ausbeute dürfte etwas höher liegen, da Verluste bei der Destillation nicht berücksichtigt sind.

²⁴⁾ Th. Kauffmann und H. Henkler, Chem. Ber. 96, 3159 (1963).

²⁵⁾ H.-H. Stroh, Chem. Ber. 90, 352 (1957).