

Endlich sei noch erwähnt, dass auch das Mandelsäurepseudo-phenylhydrazid gleich dem entsprechenden Derivat der α -Oxyisobuttersäure ¹⁾ mitsalpetriger Säure behandelt ein Nitrosoprodukt liefert, welches jedoch wenig beständig ist; es zersetzt sich bei circa 70° und ist eine Säure, deren Schwermetallsalze äusserst unbeständig sind. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die erwartete Formel $C_{14}H_{13}N_3O_3$ stimmen:

	Theorie		Versuch
C_{14}	168	61.99	62.01 pCt.
H_{13}	13	4.80	4.93 »
N_3	42	15.50	— »
O_3	48	17.71	— »
	<u>271</u>	<u>100.00.</u>	

608. R. Hirsch: Ueber eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. Dezember.)

Seit Jahresfrist etwa wird von mehreren Fabriken synthetisches Phenol in Verkehr gebracht, welches zumal in der Medicin Anwendung findet. Dasselbe wird angeblich durch die Kalischmelze aus Benzolsulfosäure dargestellt. Neben diesem Verfahren schien die Zersetzung von Diazobenzolsalzen durch Kochen Aussicht auf technische Durchführbarkeit zu bieten.

Ich habe eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung unternommen, indessen niemals auch nur annähernd eine der Theorie entsprechende Ausbeute erhalten. Das Aufsuchen der Nebenproducte führte mich zu der Auffindung des im folgenden beschriebenen, unter Patentschutz (P. A. H. 10104) stehenden Verfahrens.

10 g Anilin wurden in 30 g Salzsäure von 30 pCt. und 200 ccm Wasser gelöst, und durch Zusatz einer Lösung von 7.5 Natriumnitrit in 50 ccm Wasser, ohne weitere Kühlung, diazotirt. Die erhaltene Lösung wurde auf 50° erwärmt, bis sämtliche Diazoverbindung zerstört war, was 2 Stunden dauerte und in der Weise nachgewiesen wurde, dass beim Vermischen mit einer alkalischen β -Naphtholsulfo-

¹⁾ l. c. 2927.

säurelösung keine Färbung auftrat. Die Lösung wurde abdestillirt, bis im Destillat nur noch Spuren von Phenol nachzuweisen waren, und der Rückstand — ca. 100 ccm bräunliche Flüssigkeit und wenig Harz — sich selbst überlassen.

Nach 15 Stunden fand ich in der Flüssigkeit eine kleine Menge von Krystallen ausgeschieden, die indessen selbst zur Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreichte. Der Versuch wurde infolgedessen mit 100 g Anilin wiederholt, und die Mutterlauge siedend heiss von dem ausgeschiedenen Harz abfiltrirt. Auch jetzt hatten sich über Nacht Krystalle gebildet, welche abfiltrirt, aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt, und so in glänzenden weissen Nadeln erhalten wurden. Sie lösten sich mit Leichtigkeit in Natronlauge, wurden durch Säure wieder gefällt, waren aber in einer Lösung von kohlenurem Natron unlöslich.

Nachdem hierdurch zunächst die Phenolnatur des Körpers wahrscheinlich gemacht war, lieferte der dritte, mit einem Kilo Anilin angestellte Versuch eine zur weiteren Untersuchung und zur Analyse ausreichende Menge (3—4 g).

Die letztere ergab: C 84.6, H 6.2 pCt.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_{10}O$, welche verlangt: C 84.7, H 5.9 pCt.

Der Körper war mithin als ein Oxydiphenyl anzusprechen, und der bei 164° gefundene Schmelzpunkt, der bei 304° liegende Siedepunkt und das Ausbleiben einer Färbung mit Eisenchlorid bewiesen die Identität mit dem von Latschinoff aus diphenylmonosulfosaurem Kali dargestellten Oxydiphenyl (vgl. Beilstein II, 572). Es blieb dahingestellt, ob die Angaben von Lüddens und Hübner (Ann. Chem. Pharm. 209, 348) über ein zweites, aus *p*-Amidodiphenyl dargestelltes *p*-Oxydiphenyl sich bewahrheiten würden, oder ob reines *p*-Oxydiphenyl die von Latschinoff angegebenen Eigenschaften zeigen würde.

Meine Untersuchung zeigte, dass reines *p*-Amidodiphenyl, welches bei 51° schmolz, (nicht bei $48—49^{\circ}$, wie von Lüddens angegeben) durch Diazotiren und Kochen ein Oxydiphenyl lieferte, welches die Eigenschaften des von mir aus Anilin erhaltenen Products aufwies. Die von Lüddens beobachtete Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen und der von ihm bei 151° gefundene Schmelzpunkt beruhen jedenfalls wohl auf einer Verunreinigung durch *o*-Oxydiphenyl.

Der Identitätsnachweis der beiden Oxydiphenyle aus der Amido- und der Sulfoverbindung des Diphenyls ist inzwischen auch von Kaiser geführt worden (Ann. Chem. Pharm. 257, 101), dessen Resultate sich mit den meinigen decken. Nur habe ich die Bildung von Nitrooxydiphenyl nicht wahrnehmen können; dasselbe bildet sich wohl nur, wenn ein Ueberschuss von Nitrit beim Diazotiren zur Anwendung

gekommen, oder wenn dem Nitrit nicht genügend Zeit zur Diazotirung gelassen ist.

Die Erkenntniss der Natur des Productes gab einen willkommenen Fingerzeig auf die Weise seiner Entstehung und ein Mittel zur Erhöhung der Ausbeute. Es erschien wahrscheinlich, dass das Oxydiphenyl aus Phenol und Diazobenzol nach folgender Gleichung gebildet werde:



Die Bildung von Oxydiphenyl sollte zunehmen, wenn der Diazoverbindung von vornherein ein Ueberschuss von Phenol zugeführt wurde. Dem entsprechend wurde Anilin in 10procentiger Lösung diazotirt, die Lösung mit dem halben Volum verflüssigten Phenols durchgeschüttelt, wobei dasselbe sich orange färbte, und unter stetem Schütteln durch eingeleiteten Wasserdampf versetzt. Die vom Wasser getrennte Oelschicht lieferte beim Fractioniren circa 10 pCt. über 200° siedender Verbindungen, welche zum grössten Theil beim Erkalten erstarrten.

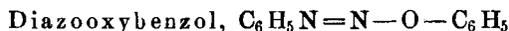
Ich glaubte anfangs, die oben erwähnte Orangefärbung der Bildung von Oxyazobenzol zuschreiben zu sollen. Da indess in saurer Lösung zwischen Phenolen und Diazoverbindungen keine Farbstoffbildung eintreten pflegt, da ferner Oxyazobenzol bei 100° weder für sich, noch mit Phenol erhitzt Oxydiphenyl liefert, und da schliesslich nach der Zersetzung kein Farbstoff mehr nachweisbar war, untersuchte ich zunächst die

Einwirkung von Diazobenzollösung auf Phenol.

500 ccm der angewandten Diazobenzollösung entsprachen 50 g Anilin. Zum Ausschütteln diente ein durch Zusatz von 10 pCt. Wasser verflüssigtes Phenol: 100 g desselben wurden 5 Minuten lang mit der Diazolösung geschüttelt. Ein Theil wird vom Wasser gelöst, nichtsdestoweniger wog das davon getrennte Phenol 110 g. Ein zweiter Auszug mit 100 g Phenol wog 145 g, ein dritter 130 g, ein vierter 120 g, ein fünfter etwas über 110 g. Die wässrige Lösung war farblos, enthielt nur noch Salzsäure, Kochsalz und Phenol gelöst, und schied auf Zusatz von 100 g Kochsalz nach einigen Stunden noch ca. 10 g Phenol ab. Insgesamt waren so ca. 620 g Phenollösung erhalten worden, aus welcher sich durch Schütteln mit trockenem Kochsalz noch eine beträchtliche Menge Wassers entfernen liess. Sie besass eine dunkelbraune Farbs, entwickelte bei längerem Stehen in der Kälte Gasbläschen und zersetzte sich beim Erwärmen stürmisch unter Bildung der unten zu erwähnenden Producte.

Versuche, mit anderen Agentien Diazobenzollösungen zu erhalten, gaben ein negatives Resultat. Benzol, Nitrobenzol, Benzoësäureäthyl-

äther, Anisol, Chloroform, Aether entzogen Diazobenzol einer wässrigen Lösung auch nicht spurenweise. Die Thatsache, dass Diazobenzol in Phenol löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, wäre an und für sich nicht auffallend; dass aber die Lösung mit intensiver Färbung vor sich geht, deutet auf eine Reaction zwischen den beiden Agentien hin, und ich glaube, dass die Annahme der Entstehung eines dem Diazoamidobenzol analogen



nichts unwahrscheinliches hat.

Derartige Verbindungen sind thatsächlich bereits erhalten und isolirt worden. Peter Griess hat (diese Berichte XVII, 34) die aus diazotirter Anthranilsäure und *p*-Nitrophenol entstehende Diazooxyverbindung analysirt und beschrieben. Die Voraussetzung, dass die Kresole sich dem Phenol gleich verhalten würden, fand durch den Versuch Bestätigung.

Ein scheinbarer Einwand gegen meine Auffassung liegt darin, dass die Phenollösung auch Salzsäure enthält. Ich überzeugte mich indess durch den Versuch, dass Pfhenol, mit wässriger Salzsäure geschüttelt, dieselbe löst.

Zersetzung des Diazooxybenzols durch Erwärmen.

Wird die aus Diazobenzol und Phenol erhaltene Lösung sich selbst überlassen, so steigt unter steter Gasentwicklung die Temperatur allmählich, bis bei circa 50—60° stürmische Zersetzung eintritt. Man hat es durch Kühlung in der Hand, dieselbe bei jeder beliebigen Temperatur stattfinden zu lassen, und kann sie — durch Abkühlen unter 0° — tagelang hinausschieben. Unter diesen Umständen ändert sich sowohl die Gesamtausbeute der von Phenol verschiedenen Zersetzungsproducte, als auch deren gegenseitiges Verhältniss. Das im folgenden beschriebene Verfahren empfiehlt sich durch Leichtigkeit der Ausführung, Sicherheit und gute Ausbeute, welche oft die Menge des angewandten Anilins überschreitet:

In einen 1500 ccm haltenden Kolben mit Rückflusskühler werden ca. 100 g der Phenollösung gebracht, und auf dem Wasserbad bis zur eintretenden Reaction erwärmt. Sobald dieselbe nachlässt, wird durch den Kühler die übrige Lösung aus einem Scheidetrichter in der Weise zugegeben, dass eine ruhige, nicht zu stürmische Reaction erhalten wird. Ist alles eingetragen, so wird die Zersetzung durch Erwärmen auf ca. 90° beendet, das bei der Reaction gebildete Wasser, welches die Hauptmenge der Salzsäure aufgenommen hat, abgezogen, die Phenollösung einige Male mit concentrirter Kochsalzlösung gewaschen, und aus Glasretorten fractionirt.

Bis 175° ging Wasser, von 175—200° Phenol mit ca. 2½ pCt. höhersiedender Körper über, Fraction 200—230° enthielt etwa 75 pCt. Phenol, Fraction 230—290° ca. 8 pCt. Die über 290° siedenden Antheile wurden beim Erkalten fest; die Gewichte der Fraction betragen bei Anwendung von 1 kg Anilin und 6 Kilo 90 pCt. Phenol:

Fraction 110—180°	470 g
» 180—200°	4187 g
» 200—230°	510 g
» 230—290°	330 g
» 290—325°	492 g

Rückstand circa 250 g.

Durch nochmalige Destillation wird aus den niederen Fractionen eine kleine Menge des höher siedenden entfernt, und aus Fractionen 200—290° das Phenol abgeschieden. Alles jetzt über 200° siedende wird vereinigt, in dem doppelten Gewicht heissen Toluols gelöst und zu wiederholten Malen mit warmer 10procentiger Natronlauge ausgeschüttelt, bis dieselbe nichts durch Säure Fällbares mehr aufnimmt. Die Natronlauge färbt sich hierbei intensiv blau, und es ist leicht zu constatiren, dass bedeutende Mengen Sauerstoff absorhirt werden.

Der in Natronlauge unlösliche Theil.

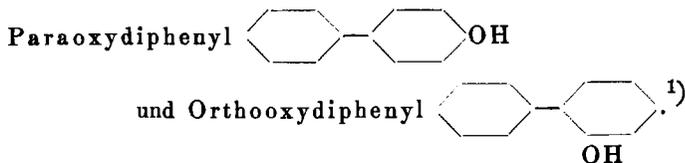
Wird die Toluollösung fractionirt, so zerfällt sie glatt in drei Haupttheile: Von 100—120° destillirt Toluol; von 260—290° siedet Diphenyläther $C_6H_5O C_6H_5$, und von 320—350° ein neutrales Oel, welches ich noch nicht analysirt habe, indess glaube für den Aether $C_6H_5-O-C_{12}H_9$ halten zu dürfen. Die Menge desselben ist gering, etwa 5 pCt. von dem gewonnenen Diphenyläther; dieser lässt sich sehr leicht durch nochmalige Fractionirung und durch Krystallisiren lassen reinigen; unter Umständen werden 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins gewonnen.

Bereits vor 20 Jahren wurde Diphenyläther von Hoffmeister in ähnlicher Weise dargestellt; die von ihm erhaltene »immer äusserst geringe« Ausbeute ist eine Folge einer anscheinend unwesentlichen Aenderung des Verfahrens. Es geht von schwefelsaurem Diazobenzol aus; dieses aber zersetzt sich hauptsächlich zu Phenolsulfosäure.

Der in Natronlauge lösliche Theil.

Die blaugefärbte alkalische Lösung wurde auf 80° erwärmt, mit dem halben Volum warmen Toluols überschichtet, und unter beständigem Schütteln angesäuert, wobei sie sich roth färbt. Die abgehobene

Toluollösung liefert beim Fractioniren zunächst Toluol, dann wenig Phenol, und, von 260—300° siedend, ein Gemisch der beiden Isomeren:



Der die Blaufärbung verursachende Körper entsteht nur in kleiner Menge und konnte nicht isolirt werden. Derselbe ist im Rohproduct offenbar in der Form einer — in alkalischer Lösung leicht oxydirbaren — Leukoverbindung enthalten. Die Farbstofflösung verhält sich ganz wie die Lösung des aus Phenol und Nitrosophenol erhaltenen Condensationsproductes, für dessen Leukoverbindung die Formel des *p*-Dioxydiphenylamins anzunehmen ist. Die Bildung desselben durch Zersetzung von Diazobenzol bei Gegenwart von Phenol wäre zwar auffallend, aber immerhin möglich.

Die Ausbeute an Oxydiphenyl kann mehr als die Hälfte des angewandten Gewichtes von Anilin betragen.

Ich habe in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit die Homologen des Anilins, ferner Benzidin und Naphtylamin mit Phenol in Reaction gebracht und mich überzeugt, dass die Reaction sich gleich gut mit Ortho-, Meta- und Parakresol anstellen lässt. Die erhaltenen Phenole wurden mit vorzüglicher Ausbeute durch Glühen mit Zinkstaub in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt; durch Nitriren in Eisessig entstanden glatt gut krystallisirende Nitroverbindungen u. s. w. Die Analyse der entstandenen Körper hält mit deren Synthese nicht Schritt und ich verschiebe die Beschreibung der entstandenen neuen Verbindungen auf Weiteres. Die fernere Bearbeitung des Gebietes bitte ich mir zu überlassen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

¹⁾ Bei den Homologen der Oxydiphenyle ist die Siedepunktsdifferenz grösser als bei den Oxydiphenylen selbst. Da zudem beide fest erhalten wurden, hatte ich anfangs die Bildung des *o*-Oxydiphenyls übersehen. Ich bin Hrn. Prof. Friedländer, welcher mich darauf aufmerksam machte, zu grossem Danke verpflichtet.