

483. Ernst Täuber: Ueber die einseitige Diazotirung des Benzidins.

(Eingegangen am 9. August.)

Diejenigen aromatischen Diamine, in welchen die Amidogruppen nicht Ortho- oder Metastellung zu einander einnehmen, lassen sich im Allgemeinen durch salpetrige Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen. Dabei findet aber nicht eine schrittweise Umwandlung der beiden Amidogruppen in Diazogruppen statt, d. h. es wird nicht bei Anwendung nur eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül Diamin zunächst nur eine Amidogruppe der Base in die Diazogruppe verwandelt, sondern es wird vielmehr nahezu die Hälfte des Diamins in Tetrazoverbindung übergeführt, während die andere Hälfte grösstentheils unverändert bleibt.

Dieses Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt auch das Benzidin. Auch hier entsteht bei der Diazotirung mit einem Molekül salpetriger Säure hauptsächlich Tetrazodiphenyl, während eine entsprechende Menge des Benzidins unverändert bleibt; nur einige Procente der angewandten Base werden in Amidodiazodiphenyl umgewandelt.

Bei der grossen Bedeutung, welche das Benzidin in der Farbentechnik erlangt hat, ist es leicht erklärlich, dass man Versuche zur einseitigen Diazotirung dieser Azocomponente angestellt hat. In den D. R.-P. No. 51576 und 52661 liegen die Ergebnisse solcher Versuche vor.

Die Verfahren dieser beiden Patente bestehen im Wesentlichen darin, dass salzsaures Benzidin bei Abwesenheit freier Salzsäure in Wasser mit der 1 Molekül entsprechenden Menge Natriumnitrit behandelt, und dass eine dabei entstehende, als brauner Niederschlag ausgeschiedene Diazoamidoverbindung mit Salzsäure digerirt wird, bis Lösung eingetreten ist.

Da die hier angedeutete Methode nicht in die wissenschaftliche Literatur übergegangen ist, so brauche ich auf eine Kritik derselben und auf die Deutung des Vorganges, die in dem D. R.-P. 51576 gegeben wird, nicht einzugehen und will nur erwähnen, dass die Entstehung von Amidodiazodiphenyl auf diesem Wege allerdings zweifellos ist.

Ich habe schon vor einer Reihe von Jahren eine rationelle Methode zur einseitigen Diazotirung des Benzidins aufgefunden, die, wie ich glaube, einiges Interesse besitzt, und beschreibe dieselbe heute, nachdem ich sie wiederholt mit gutem Erfolge angewandt habe.

Meine Methode besteht in der Einwirkung eines *p*-Tetrazodiphenylsalzes auf die äquimoleculare Menge eines Benzidinsalzes in wässriger Lösung. Hierbei vollzieht sich zwischen einer Amidogruppe und einer Diazogruppe ein Platzwechsel, der bei einer Temperatur von 10—20°

etwa 2 bis 3 Tage in Anspruch nimmt. Nebenher findet allerdings stets eine geringe Zersetzung statt, so dass man nur zu einer Ausbeute von schätzungsweise 80—90 pCt der theoretischen gelangt.

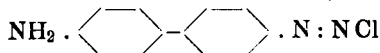
Die Methode dürfte der Verallgemeinerung fähig und überall dort anwendbar sein, wo die in Betracht kommenden Diazoverbindungen nicht allzu zersetzlich sind; denn die Reaction beansprucht eben ziemlich viel Zeit, so dass weniger beständige Diazoverbindungen Zersetzung erleiden, bevor die Wanderung der einen Diazogruppe sich vollzogen hat.

Das Amidodiazodiphenyl besitzt als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe kein Interesse. Die primären Azofarbstoffe, welche man daraus erhalten kann, sind werthlos, hauptsächlich wegen ihrer geringen Löslichkeit; die secundären, die man durch weitere Diazotirung der primären und Combination der dabei resultirenden Diazoverbindungen mit verschiedenen Azocomponenten gewinnen kann, sind einfacher und billiger aus Benzidin direct darstellbar. Auch das durch Zersetzung des Amidodiazodiphenyls beim Kochen mit verdünnten Säuren erhaltliche *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl liefert nur geringwerthige Farbstoffe.

Ich beschreibe zunächst die Darstellung des Amidodiazodiphenylchlorids, sowie das *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl nebst zwei Derivaten.

Die weitere Bearbeitung des *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyls ist im Gange.

Darstellung von Amidodiazodiphenylchlorid.



Man löst 250 g Benzidin in 3.5 L Wasser und 470 g 22procentiger Salzsäure in der Wärme, lässt die Lösung unter Umrühren erkalten, und fügt, ebenfalls unter kräftigem Rühren, weitere 470 g Salzsäure hinzu. Hierbei wird das salzsaure Benzidin grösstentheils in fein krystallinischem Zustande ausgeschieden. Man kühlt nun die ganze Mischung durch hineingeworfene Eisstücke gut ab, und diazotirt das Benzidin, indem man unter beständigem Rühren eine Lösung von 200 g Natriumnitrit (94procentig) in 1 L Wasser langsam zufließen lässt.

Die so gewonnene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid vereinigt man mit einer Lösung von 250 g Benzidin in 3.5 L Wasser und 500 g 22procentiger Salzsäure. Diese Lösung von salzsaurem Benzidin darf nur soweit (auf etwa 30°) abgekühlt sein, dass noch keine Ausscheidung des Salzes erfolgt.

Die vereinigten Lösungen lässt man bei einer Temperatur von 10—20° unter zeitweiligem Umrühren 2—3 Tage stehen.

Nimmt man von Zeit zu Zeit Proben, die man mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so beobachtet man, dass die Menge des aus-

gefällten Benzidinsulfats von Stunde zu Stunde abnimmt; schon nach 24 Stunden beträgt sie weniger als 30 pCt. der ursprünglichen.

Die Flüssigkeit färbt sich allmählich immer dunkler; es bildet sich etwas Schaum auf der Oberfläche, und geringe Mengen von Zersetzungsproducten scheiden sich als dunkle, amorphe Masse aus.

Es empfiehlt sich, die Lösung nach 2 bis höchstens 3 Tagen zu verarbeiten, um eine weitergehende Zersetzung zu verhüten.

Die filtrirte braune Lösung enthält jetzt fast ausschliesslich das Amidodiazodiphenylchlorid; Schwefelsäure fällt kein Benzidin mehr aus, und beim Kochen der Lösung wird hauptsächlich *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl erhalten.

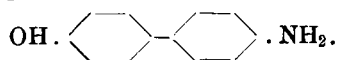
Hat die Flüssigkeit zu lange gestanden, so giebt sie wieder mit Schwefelsäure eine Fällung, die dann aber nicht Benzidinsulfat, sondern das Sulfat des durch Zersetzung entstandenen, *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyls darstellt.

Eine directe quantitative Bestimmung des vorhandenen Amidodiazochlorids ist bisher nicht versucht worden und dürfte wohl überhaupt nur schwer ausführbar sein. Die Menge des durch Kochen der sauren Lösung erhaltenen Oxyamidodiphenyls kann ja nicht als ein Maassstab für die Diazoverbindung gelten, da der Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe fast niemals glatt verläuft. In dem vorliegenden Falle zeigt die Bildung brauner, alkaliumlöslicher Körper, dass auch hier Nebenreactionen stattfinden.

Bei der Darstellung des *p*-Amidodiphenyldiazochlorids kann man natürlich auch so verfahren, dass man das Natriumnitrit direct auf die ganze Menge Benzidinsalz einwirken lässt. Man hat in diesem Falle sogar den kleinen Vortheil, dass von vornherein bereits eine gewisse, wenn auch sehr geringe Quantität des einseitig diazotirten Benzidins gebildet wird. In welcher Weise dann die Operation abzuändern ist, braucht nicht erst beschrieben zu werden.

Die Gesamtmengen von Benzidin, Salzsäure, Wasser und Natriumnitrit bleiben die oben angeführten.

p-Oxy-*p*-Amidodiphenyl.



Zur Umwandlung des Amidodiazodiphenylchlorids in *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl verfährt man am besten in der Weise, dass man in einer geräumigen Schale 1—2 L Wasser zum Kochen bringt und in das kochende Wasser die Diazolösung so langsam einträgt, dass die Flüssigkeit beständig im Sieden verbleibt. Dadurch wird ein starkes Schäumen vermieden. Man lässt, nachdem die Zersetzung beendet ist, noch bis auf ungefähr $\frac{1}{8}$ des Volumens der Diazolösung einkochen und dann erkalten.

Das rohe salzsaure Oxyamidodiphenyl, das schon in der Siedehitze grösstentheils ausgeschieden war, wird beim Erkalten fast vollständig als ein graues Pulver abgesetzt. Man colirt dasselbe, wäscht es mit kaltem Wasser aus und bringt es dann, in heissem Wasser suspendirt, mit einem kleinen Ueberschuss von Kalilauge möglichst in Lösung.

Die Lösung filtrirt man und übersättigt das siedend heisse Filtrat mit Salzsäure. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man das abfiltrirte salzsaure Salz aus siedendem Wasser um. Hierzu ist die 50—60fache Menge Wasser erforderlich, da bei Anwendung von weniger Wasser das Salz sich auf dem Filter gelatinös ausscheidet.

Die filtrirte Lösung wird zum Sieden erhitzt und heiss mit Salzsäure versetzt. Nur so wird das Salz in einer filtrirbaren, krystallinischen Form erhalten.

Zur Darstellung der Base wird das Salz mit sehr verdünnter Sodalösung gekocht.

Um das Oxyamidodiphenyl ganz rein zu erhalten, krystallisirt man es erst aus Anilin, dann aus wässrigem Alkohol um. Es krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmp. 273°, die in Wasser und Aether nahezu unlöslich, in Benzol und Toluol schwer, in Alkohol und siedendem Anilin ziemlich leicht löslich sind.

Das salzsaure Salz ist schwer löslich, das schwefelsaure nahezu unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO$.

Procente: C 77.84, H 5.95.

Gef. » » 77.59, » 6.22.

p-Oxy-*p*-Acetamidodiphenyl.

Durch 5stündiges Kochen des Oxyamidodiphenyls mit der 5fachen Menge Eisessig, am besten unter Zufügung der 1 Mol. entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid wird die Acetylverbindung erhalten. Dieselbe scheidet sich aus dem erkalteten Eisessig in grauen, körnigen Kryställchen aus.

Zur Reindarstellung krystallisirt man sie nochmals aus Eisessig, dann aus wässrigem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um. Sie wird in Blättchen bis Prismen erhalten, die zu Büscheln verwachsen sind. Schmp. 225°.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in siedendem Eisessig. Ihrer chemischen Natur entsprechend löst sie sich ferner leicht in ätzenden Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$

Procente: C 74.01, H 5.73.

Gef. » » 74.00, » 5.88.

p-Aethoxy-*p*-Acetamidodiphenyl.

Die Aethylierung der obigen Acetylverbindung gelingt äusserst leicht, wenn man diese in der 6fachen Menge 70procentigen Alkohols

unter Zuhilfenahme eines Moleküls Kalihydrat löst und 1 Mol. Aethylbromid oder Aethyljodid zufügt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Reaction, erfordert dann allerdings lange Zeit. So war für die Aethylirung von 40 g Acetverbindung eine ganze Woche nothwendig.

Dennoch empfiehlt es sich gerade bei niedriger Temperatur im geschlossenen Gefäss zu arbeiten, weil dabei die Ausbeute vollkommen quantitativ ist.

Durch Erwärmen wird die Reaction sehr beschleunigt; 2 stündiges Kochen am Rückflusskühler genügt beim Arbeiten mit 40 g Acetverbindung, um die Aethylirung zu Ende zu führen. Auch hier ist die Ausbeute an Aethyläther durchaus gut.

Das in silbergrauen Blättchen ausgeschiedene Rohproduct wird zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol (25fache Menge) unter Zufügung von Thierkohle umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpt. 210° ; sie ist in Wasser äusserst schwer, in Alkohol schwer, in siedendem Eisessig ziemlich leicht löslich.

Bemerkenswerth ist, dass die Acetylgruppe weder beim Kochen der Verbindung mit Säuren noch mit Alkali, selbst wenn man zur Erhöhung der Löslichkeit Alkohol hinzufügt, abgespalten wird.

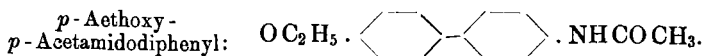
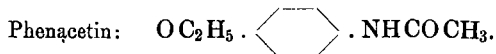
Die Verseifung gelingt vielmehr erst beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf $120-130^{\circ}$, und auch dabei nur vollständig, wenn man etwas Alkohol zugefügt hat.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67.

Gef. » » 75.21, » 6.82.

Die Verbindung steht ihrer Constitution nach in nahen Beziehungen zum Phenacetin, wie ein Vergleich der Formeln beider Verbindungen erkennen lässt:



Im Einklange mit dieser Aehnlichkeit in der Constitution steht die Aehnlichkeit in der physiologischen Wirkung der beiden Körper.

Das *p*-Aethoxy-*p*-Acetamidodiphenyl zeigt nämlich, wie Herr Dr. Heinz in Jena festgestellt hat, ganz ähnliche Wirkungen auf den Organismus wie das Phenacetin.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.