

373. Walther Löb:

Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins ¹⁾.

[Aus dem Bonner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Ueber die directe Elektrosynthese des Benzidins aus Nitrobenzol in saurer Lösung liegen bereits eine Reihe von Angaben ²⁾ vor; indessen waren die Ausbeuten an reinem Benzidin zu gering und zu schwankend, um dieser Darstellungsmethode einen Werth verleihen zu können. In Alkali- oder Alkalisalz-Lösung lässt sich freilich Hydrazobenzol glatt elektrolytisch ³⁾ gewinnen, jedoch liessen die folgenden Gesichtspunkte gerade die elektrolytische Reduction in saurer Lösung als besonders untersuchungswerth erscheinen.

Bekanntlich wird bei der Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin — sei Ersteres chemisch oder elektrolytisch dargestellt — stets die gesammte Menge des Hydrazobenzols der Einwirkung der Säure unterworfen. Dies geschieht gewöhnlich in der Wärme mittels Salzsäure oder Schwefelsäure, und der Effect dieser Reaction ist die gleichzeitige Entstehung von Diphenylinsalz und Benzidinsalz. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die Umlagerung modificirt wird, wenn nicht das gesammte Hydrazobenzol auf einmal zur Reaction kommt, sondern wenn das nach und nach durch die elektrolytische Reduction mit bestimmter Geschwindigkeit gebildete Hydrazobenzol durch einen verhältnissmässig grossen Ueberschuss an Säure bei gewöhnlicher Temperatur beschlagnahmt wird. Es war die Aussicht, welche sich durch die Versuche bestätigte, vorhanden, die durch erhöhte Temperatur begünstigte Diphenylinbildung stärker in den Hintergrund zu drängen, als es bisher der Fall war. Durch die Verwendung von Schwefelsäure scheidet sich das unlösliche Benzidinsulfat gleich nach seiner Bildung aus der Flüssigkeit aus und entgeht so dem Einfluss weiterer Reduction oder Condensation.

Bei der Reduction des Nitrobenzols in saurer Lösung stehen nur einige Reactionen im Vordergrund, welche die Durchführung bis zum Hydrazobenzol und damit die Benzidinbildung hindern. Vor Allem entsteht Phenylhydroxylamin, das in alkoholisch-saurer Lösung theils zu Amidophenol bezw. dessen Aether umgelagert, theils zu Anilin

¹⁾ Ausführlichere Abhandlungen über den gleichen Gegenstand werden in der Zeitschr. für Elektrochemie und in der Zeitschr. für phys. Chemie erscheinen.

²⁾ Häussermann, Chemiker-Ztg. 17, 129. — Haber, Zeitschr. für Elektrochemie 4, 511. — Löb, diese Berichte 29, 1894: Zeitschr. für Elektrochemie 3, 471.

³⁾ Elbs, Zeitschr. für Elektrochemie 5, 108 u. a. a. O.

reducirt wird. Das Azoxybenzol, welches sich durch Condensation von Phenylhydroxylamin mit der ersten Reductionsstufe, dem Nitrosobenzol, bildet, ist hingegen der Ausgangspunkt der Benzidinbildung in saurer Lösung. Nun ist, wie bereits Haber¹⁾ beobachtet hat, die Vereinigungsgeschwindigkeit von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin in saurer Lösung eine nur mässig grosse, sodass das Letztere in sehr erheblichem Maasse der schneller verlaufenden Einwirkung der Säure anheimfällt.

Ausser dem Azoxybenzol liefert noch das Azobenzol glatt bei weiterer Reduction Hydrazobenzol; doch entsteht es in saurer Lösung nur in untergeordnetem Maasse, und ist häufig nur das Oxydationsproduct des Hydrazobenzols, welches sich aus dem Azoxybenzol gebildet hat.

Diese Darlegungen genügen, um auf die Aussichtslosigkeit hinzuweisen, durch directe Reduction des Nitrosobenzols in saurer Lösung Benzidin in guter Ausbeute und durch ein einfaches Verfahren zu gewinnen.

Ich beschloss daher, um die geschilderten Vorzüge einer elektrolytischen Entstehung des Hydrazobenzols in saurer Lösung zu realisiren, zunächst Nitrosobenzol in Alkali- oder Alkalisalz-Lösung zu Azo- oder Azoxy-Benzol zu reduciren und nach Erreichung einer dieser Phasen durch Ansäuern der Lösung die Bedingungen herzustellen, welche bei der weiteren Reduction durch den elektrischen Strom sogleich Benzidinsalz liefern können.

Während Azobenzol leicht in vorzüglicher Ausbeute elektrolytisch darstellbar ist, fehlte ein gleich brauchbares elektrisches Verfahren zur Gewinnung von Azoxybenzol. Es zeigte sich jedoch, dass bei der Suspension des Nitrosobenzols in wässrigen Alkali- oder Alkalisalz-Lösungen die Entstehung des Azobenzols vermieden und als einziges Reductionsproduct das Azoxybenzol gewonnen werden kann.

Es erwiesen sich als die geeignetsten Elektroden solche aus Quecksilber²⁾, die in folgender Form zur Verwendung kamen.

In den Boden des Thoncyllinders, welcher die Kathodenlösung aufnahm, wurde ein Loch gebohrt, das mit einem durchbohrten Gummipfropfen verschlossen wurde; die Durchbohrung nahm ein zweimal rechtwinklich gebogenes Glasrohr auf, sodass dasselbe dicht an Boden und Wandung des Thoncyllinders entlang geführt war. Das Glasrohr endete einerseits auf der im Innern des Thoncyllinders befindlichen Seite des Gummipfropfens, während das andere Ende ungefähr mit dem oberen Rande des Thoncyllinders abschnitt. Das Queck-

¹⁾ Zeitschr. für Electrochemie 4, 511.

²⁾ Die Begründung der Versuchsbedingungen findet sich in den Abhandlungen in der Zeitschr. für physikal. Chem. und für Electrochemie.

silber wurde so weit in den Thoncyylinder gefüllt, dass sein Boden mit dem Gummipfropfen vollständig bedeckt war; die Stromzuführung vermittelte ein Platindraht, welcher in das Quecksilber des Glasrohres tauchte. Der Thoncyylinder wurde durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen; der mittlere nahm einen luftdicht abschliessenden Rührer ¹⁾, die beiden seitlichen nahmen ein Thermometer und einen Rückflusskühler mit einem Gasableitungsrohr zum Messen des entweichenden Wasserstoffes auf. Die zweckmässigste und die höchste zulässige Stromdichte ist von der Thätigkeit des Rührers im hohen Grade abhängig, sodass es am einfachsten ist, durch den Versuch das Maximum der Stromdichte festzustellen, bei welcher vollständige Ausnutzung noch erfolgt.

Da die Reduction des Azobenzols in saurer Lösung noch nicht klar gelegt war, so wurden die bezüglichen Verhältnisse zunächst untersucht und erst später auf das Nitrobenzol als Ausgangsmaterial zurückgegangen. Die günstigsten Versuchsbedingungen der einzelnen Prozesse sind die folgenden.

A. Reduction des Azobenzols zu Benzidin.

8 g Azobenzol werden in 150 ccm Alkohol von 99.5 pCt. unter Zusatz von 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst; diese Lösung wird bei einer Temperatur von 20—30° unter Verwendung einer Quecksilberkathode mit einer Stromdichte von 3—5 Amp. pro 100 qcm (je nach der Wirkung des Rührers) mit etwa 2.5—3 Amp.-Stunden — völlige Absorption des Wasserstoffes vorausgesetzt — elektrolysiert. Die Flüssigkeit ist sodann von einem rein weissen Niederschlag von Benzidinsulfat in einer schwach grünlichen Lösung erfüllt. Nach Ablassen des Quecksilbers gewinnt man durch Filtration und Auswaschen das Benzidinsalz rein, während aus dem Filtrat Anilin und Diphenylin in geringen Mengen isolirt werden können. Ausbeute an Benzidin ca. 80 pCt. der Theorie, 0.3 g Anilin und 0.25 g Diphenylin. Die höchsten elektrolytisch erzielten Diphenylinausbeuten wurden mit ca. 7 pCt. des zu Grunde liegenden Nitrobenzolgewichtes bei der Siedetemperatur des Alkohols erzielt; die von H. Schmidt und G. Schultz ²⁾ beobachteten Ausbeuten von über 20 pCt. wurden elektrolytisch in keinem Falle erreicht.

B. Reduction von Nitrobenzol zu Azobenzol und Benzidin.

In dem geschilderten Thoncyylinder wird eine Lösung von 10.8 g Nitrobenzol (= 8 g Azobenzol) in 100 ccm Alkohol, welches 2 g Natriumhydrat oder Natriumacetat enthält, bei Stromdichten von

¹⁾ Die Beschreibung derselben erscheint in der Zeitschr. für Elektrochemie.

²⁾ Diese Berichte 12, 487.

3—5 Amp. mit 9 Amp.-Stunden reducirt. Es ist dann das Nitrobenzol quantitativ in Azobenzol übergeführt; sollte durch einen Zwischenfall, wie zeitweises Versagen des Rührers oder durch einen Ueberschuss an Strommenge, Hydrazobenzol sich im Elektrolyten befinden, so muss durch einen Luftstrom die Oxydation zum Azobenzol bewerkstelligt werden, da sonst bei dem folgenden Säurezusatz directe Umlagerung des Hydrazobenzols stattfindet und natürlich die Vortheile seiner Umlagerung in statu nascendi durch reichlichere Diphenylinbildung verloren gehen.

Als Anodenflüssigkeit wählt man eine wässrige Lösung von Natriumsulfat, welche durch die Wanderung der Natrium-Ionen eine Anreicherung der Kathodenlösung an freiem Alkali herbeiführt. Es zeigte sich, dass ein entsprechender Ueberschuss an Schwefelsäure zur Compensation dieses Vorganges nöthig ist.

Sobald die Azophase erreicht ist, was sich leicht berechnen lässt, unterbricht man den Strom und setzt nun, wenn die Kathodenlösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, unter emsiger Thätigkeit des Rührers 25 g Schwefelsäure, in 50 ccm Alkohol gelöst, durch den Rückflusskühler in kleinen Portionen zu, wobei sich die Lösung nicht über 30—35° erwärmt. Sodann schaltet man den Strom in entsprechender Stärke ein und führt die Reduction bis zum Benzidinsulfat durch, welches sich, wie bereits erwähnt, rein weiss abscheidet und durch Waschen völlig rein erhalten wird. Die Ausbeute an Benzidin beträgt 57—59 pCt. des angewandten Nitrobenzols entsprechend 76—80 pCt. der Theorie.

C. Reduction des Nitrobenzols zu Azoxybenzol.

In wässrig-alkalischer Suspension wird Nitrobenzol zu Nitrosobenzol und weiter zu Phenylhydroxylamin reducirt, deren Zusammentritt zu Azoxybenzol erfolgt, bevor bei entsprechenden Bedingungen aus dem Phenylhydroxylamin Anilin entstehen kann. Da ferner eine Condensation des Phenylhydroxylamins zu Azobenzol, wie sie von Bamberger¹⁾ bei der Einwirkung alkoholischer Lauge beobachtet ist, bei wässrigem Alkali nicht eintritt, so wird der ganze Process auf die Bildung des Azoxybenzols geleitet.

Zur Ausführung der Elektrolyse werden 10 g Nitrobenzol in 80 ccm einer 2—4-procentigen wässrigen Alkali- oder Alkalisalz-Lösung suspendirt und unter kräftiger Thätigkeit des Rührwerks der elektrolytischen Reduction unterworfen. Man führt den Versuch bei einer Kathodendichte von 5—7 Amp. pro 100 qcm bis zur regelmässigen Wasserstoffentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur durch. Theo-

¹⁾ Diese Berichte 33, 274.

retisch werden für 10 g Nitrobenzol 6.57 Amp.-Stunden verbraucht, ein Verbrauch von 7 Amp.-Stunden genügt vollständig zur Durchführung der Reduction.

Die Kathodenflüssigkeit ist nach Beendigung der Elektrolyse mit einem hellgelben Oele erfüllt, welches beim Umschütteln alsbald fest wird. Durch Wasserdampf werden Spuren Anilin und etwas Azoxybenzol übergetrieben, Azobenzol konnte in keinem Versuche nachgewiesen werden, ein Beweis auch dafür, dass trotz des Stromüberschusses sich kein Hydrazobenzol aus dem Azoxybenzol gebildet hatte. Das rückständige Oel wird ausgeäthert, ebenso das angesäuerte Dampfdestillat, und aus den gewaschenen Aetherausügen das Azoxybenzol rein in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. der Theorie isolirt.

o-Nitrotoluol liefert nach genau demselben Verfahren *o*-Azoxytoluol in hellgelben Krystallen vom Schmp. 59—60°.

D. Reduction des Azoxybenzols zu Benzidin.

Diese Reduction verläuft ebenso, wie die des Azobenzols zu Benzidin; die für diese Elektrolyse ermittelten Verhältnisse liessen sich mit gutem Erfolge auf die Azoxybenzol-Reduction übertragen. Der Stromverbrauch ist bei Letzterer natürlich entsprechend höher; er beträgt das Doppelte der Azobenzolreduction, wenn man beiden Processen dieselbe Menge Nitrobenzol zu Grunde legt. Eine Lösung von 9 g Azoxybenzol in 150 ccm Alkohol und 20 g concentrirter Schwefelsäure wird mit Quecksilberkathode in der für das Azobenzol geschilderten Weise unter denselben Strombedingungen reducirt. Ebenso ist die Behandlung der Reactionslösung die gleiche. Man erhält 80—82 pCt. der Theorie an Benzidin, neben geringen Mengen von Anilin und Diphenylin. Eine Spaltung des Azoxybenzols — bemerkbar durch das ev. Auftreten von *p*-Amidophenol neben Anilin — wurde bei Vermeidung höherer Temperaturen nicht beobachtet.

Es gelingt auch, das in wässriger, verdünnter Schwefelsäure suspendirte Azoxybenzol direct in Benzidin überzuführen. Ueber diese noch nicht zum Abschluss gebrachten Versuche wird später berichtet werden.