

N-NITROSIERUNG PRIMÄRER AROMATISCHER AMINE IX.*

ZU EINIGEN FRAGEN

DER BISDIAZOTIERUNG UND DER BEZIEHUNG

ZWISCHEN DER MONODIAZOTIERUNG UND BISDIAZOTIERUNG

VON *o*-PHENYLENDIAMIN

J.KROUPA und M.MATRKA

*Organisch-technologisches Laboratorium I,**Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví*

Eingegangen am 10. Februar 1970

Im Rahmen unserer Arbeiten über die N-Nitrosierung aromatischer Amine¹⁻⁴ richteten wir in dieser Mitteilung unser Augenmerk auf die Bildung und Bereitung des *o*-Phenylendiamin-bisdiazoniumsalzes. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Diamine können je nach den angewandten Reaktionsbedingungen entweder Monodiazonium- oder Bisdiazoniumsalze entstehen. Orthodiamine liefern zwar Diazoniumsalze, die sich aber rasch in Triazol-derivate umwandeln⁵⁻¹¹. Bei *o*-Phenylendiamin gelang die Bereitung des Bisdiazoniumsalzes¹² erst durch Diazotierung mit salpetriger Säure in Phosphorsäure-Medium^{13,14}.

In der vorliegenden Arbeit versuchen wir die bisherigen Befunde zu werten und einige weitere geeignete Medien für die Ausführung der Bisdiazotierung von *o*-Phenylendiamin aufzufinden. Ferner befassen wir uns mit der Wirkung des Zusatzes einiger mehrwertigen Alkohole und Zucker^{15,16} bei der Bisdiazotierung von *o*-Phenylendiamin und wandten für diesen Zweck Äthylen-glykol, Glycerin, Glucose, Galactose und Saccharose an. Als Ergänzung unserer früheren Arbeit über die Konkurrenz-Oxydationsreaktionen bei der Diazotierung von *o*-Phenylendiamin³ maßen wir auch die Grenzpotentiale der Diazotierung und die Redoxpotentiale der *o*-Phenylendiamin-Oxydation in Mineralsäure-Medien von hoher Konzentration. Diese Daten sollten uns zum Vergleich des Ausmaßes der Konkurrenz-Oxydationsreaktion gegenüber der Diazotierung in diesen Medien dienen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien, Lösungen und Apparat

Glucose, Galactose und Saccharose (Spofa, Prag) waren chemisch reine und *o*-Phenylendiamin (Merck, Darmstadt) und die übrigen angewandten Chemikalien (Lachema, Merck, Bayer) analysenreine Präparate. Die Nitrosylschwefelsäure-Maßlösung¹⁷ wurde durch Lösen der äquivalenten Menge analysenreinen festen Nitrits in analysenreiner konz. Schwefelsäure bereitet.

Die potentiometrischen Messungen wurden unter Anwendung des Röhrenpotentiometers Multoskop V (Labora, Prag) durchgeführt. Als Indikatorelektrode diente eine glänzende Platinelektrode (Labora, Prag) und als Bezugslektrode eine gesättigte Standard-Kalomelektrode (Labora) mit elektrolytischer Verbindung zur Meßlösung über eine Flüssigkeitsbrücke aus gesättigter KCl-Lösung in der betreffenden Säure. Die spektrophotometrischen Messungen erfolgten unter Anwendung des Spektrophotometers Spektromom 201 (Fa. MOM, Budapest).

* VIII. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 1690 (1970).

Potentiometrische Titrationen

$5 \cdot 10^{-4}$ mol *o*-Phenylendiamin wurden in 50 ml der betreffenden Säure gelöst und dann mit 0,1N-NaNO₂ unter potentiometrischer Indikation titriert. Die Titrationsen erfolgten unter stetigem Rühren bei 20°C, wobei die Maßlösung in 0,5 ml Portionen in Zeitintervallen von jeweils 60 Sekunden zugefügt wurde.

Arbeitsgang bei der eudiometrischen Stickstoffbestimmung

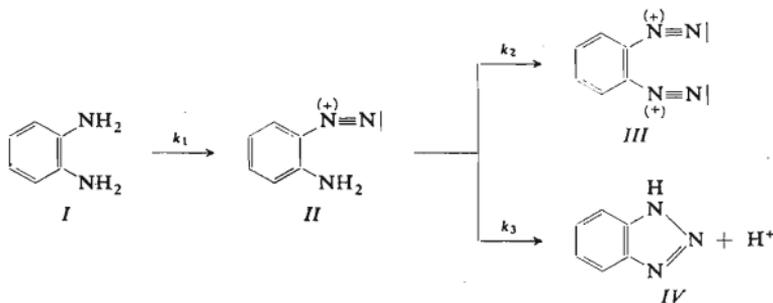
$5 \cdot 10^{-4}$ mol *o*-Phenylendiamin wurden in 25 ml der betreffenden Säure gelöst und anschließend bei 20°C durch Zusatz von 5 ml 0,2N Natriumnitritlösung oder Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Nach weiteren 5 Minuten wurde die Lösung des Bisdiazoniumsalzes durch Kochen im Medium von 30N-H₂SO₄ der Zersetzung unterworfen¹⁴.

Das Verfahren zur Bestimmung der Grenzpoteiale der *o*-Phenylendiamin-Oxydation (E_{P}^{D}) und der Oxydationsgrenzpoteiale der *o*-Phenylendiamin-Diazotierung ($E_{\text{lim}}^{\text{D}}$) wurde in einer der vorangehenden Arbeiten beschrieben³. Die gemessenen Potentialwerte wurden auf die Standard-Wasserstoffelektrode umgerechnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Den N-Nitrosierungsverlauf von *o*-Phenylendiamin kann man gemäß Schema 1 veranschaulichen. Mit der Kinetik des ersten Reaktionsschrittes haben wir uns in unserer vorhergehenden Arbeit⁴ befaßt, in deren Rahmen wir die Geschwindigkeitskonstante k_1 in verschiedenen Medien maßen. Beim Meßversuch der Geschwindigkeitskonstanten k_3 auf Grund der spektrophotometrisch im ultravioletten Bereich ermittelten Konzentrationsabnahme des Benzotriazols (IV) stellten wir fest, daß die Cyclisierungsgeschwindigkeit offensichtlich viel größer ist als die Geschwindigkeit der primär verlaufenden N-Nitrosierung. Da es nicht möglich ist, die beiden Reaktionen, d.i. die N-Nitrosierung und die Cyclisierung, voneinander zu trennen, kann man mittels dieses Verfahrens die Cyclisierungsgeschwindigkeitskonstante nicht messen.

Zum gleichen Resultat gelangten wir bei den Bestimmungsversuchen der Bisdiazotierungs-Geschwindigkeitskonstanten. Auch in diesem Fall ist die Diazotierungsgeschwindigkeit der zweiten Aminogruppe weitaus größer als die Diazotierungsgeschwindigkeit der ersten Aminogruppe. Ähnlich wie z.B. bei Benzidin² wird die N-Nitrosierung der zweiten Aminogruppe durch die Diazoniumgruppe beschleunigt. Durch diese Tatsache wird auch bestätigt, daß die Reaktion von *o*-Phenylendiamin mit salpetriger Säure über das Monodiazoniumsalz verläuft. Außer



SCHEMA 1

diesem kinetischen Beweis spricht indirekt für die Existenz des Monodiazoniumsalzes auch der Befund, daß bei einigen *o*-Diaminen der heterocyclischen Reihe, bei denen die Energieausbeute bei der Cyclisierung bereits offenbar nicht so hoch ist wie bei der Bildung des Benzotriazolringes, die Bildung des Triazolringes unvergleichbar langsamer erfolgt und sich seine rückläufige Spaltung in das Monodiazoniumsalz leicht bewertstelligen läßt^{18,19}.

Die Bisdiazotierungsgeschwindigkeit von *o*-Phenylendiamin und die Cyclisierungsgeschwindigkeit von monodiazotiertem *o*-Phenylendiamin (im vorliegenden Fall also die Geschwindigkeit der beiden Konkurrenzreaktionen) kann man nach der Ausbeute des unter gleichen Bedingungen erhaltenen Bisdiazoniumsalzes und Benzotriazols vergleichen. Da bei der N-Nitrosierung von *o*-Phenylendiamin nicht Bildung anderer Verbindungen eintritt (Oxydationsprodukte sind maximal in einer Konzentration von etwa 0,5–2% vorhanden), kann man voraussetzen, daß im Rahmen der experimentellen Genauigkeit die Summe des Benzotriazol- und Bisdiazoniumgehaltes etwa 100% beträgt. Da der Gehalt der Bisdiazoniumsalz-Komponente bestimmt wurde, ist dadurch unter diesen Bedingungen auch der Benzotriazolgehalt und somit auch das gegenseitige Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Konkurrenzreaktionen gegeben.

TABELLE I

Bisdiazoniumsalz-Ausbeuten bei der Bisdiazotierung von *o*-Phenylendiamin in Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und Chlorwasserstoffsäure-Medium bei 20°C

H ₂ SO ₄ -Konzentration, mol/l	2,5	3,7	5	7,5	10	12,5	15	17,5
Bisdiazoniumsalzgehalt (%) bei der Diazotierung mit NaNO ₂								
potentiometrisch	0	1	2	7	27	—	—	—
eudiometrisch	—	13	21	44	54	72	90	95
Bisdiazoniumsalzgehalt (%) bei der Diazotierung mit NOSO ₃ H								
potentiometrisch	0	3	6	15	33	—	—	—
eudiometrisch	—	20	30	52	60	81	93	96
H ₃ PO ₄ -Konzentration, mol/l								
HCl-Konzentration, mol/l	6,7	10	13,3	15		5	7,5	10
Bisdiazoniumsalzgehalt (%) bei der Diazotierung mit NaNO ₂								
potentiometrisch	—	—	—	—	7	2	12	
eudiometrisch	27	32	67	96	—	23	40	
Bisdiazoniumsalzgehalt (%) bei der Diazotierung mit NOSO ₃ H								
eudiometrisch	30	35	75	99	—	—	—	

Aus den Resultaten unserer Versuche über die Ausbeuten des Bisdiazoniumsalzes in Abhängigkeit von der Konzentration einiger Mineralsäuren (Tab. I) geht hervor, daß die Ausbeuten desto größer sind, je konzentrierter die angewandte Säure war. Dabei kommt es nicht einmal sonderlich auf das angewandte Nitrosierungsmittel an. Die bei der N-Nitrosierung mit Nitrosylschwefelsäure und Nitritlösung gefundenen Unterschiede sind eher eine Folge der Verdünnung und der verminderten Hydroxoniumionenkonzentration bei Anwendung von wäßriger Nitritlösung. Saurere Medien verlangsamen also im Einklang mit Schema 1 die Cyclisierungsgeschwindigkeit und unterstützen dadurch indirekt die zweite der beiden Konkurrenzreaktionen — die Bisdiazotierung.

Zur Wertung der Bisdiazotierung wandten wir sowohl die potentiometrische Methode an, mittels welcher wir den Gesamtverbrauch des Diazotierungsmittels bestimmten (der theoretische Verbrauch beträgt 2 Äquivalente), als auch die eudiometrische Methode, mittels welcher wir die in den Diazogruppen gebundene Stickstoffmenge bestimmten¹⁴. Die potentiometrische Methode war aber bloß bei niedrigen Säurekonzentrationen anwendbar, da sonst der Wendepunkt in der Titrierkurve praktisch eliminiert wird. Aus diesem Grund wurde bei höheren Säurekonzentrationen von dieser Methode nicht Gebrauch gemacht. Die eudiometrische Methode bewährte sich universal trotz ihres größeren Arbeitsaufwandes und ihrer geringeren Genauigkeit. Aus Tabelle I ist aber deutlich zu ersehen, daß die mittels der beiden Methoden erhaltenen Resultate erheblich differieren. Dies liegt nicht in der Ungenauigkeit oder Unbrauchbarkeit einer der beiden Methoden, sondern in der Ausführungsweise der Bisdiazotierung. Während bei Anwendung der eudiometrischen Methode die Bisdiazotierung nach dem technologischen Verfahren ausgeführt wurde, d. i. durch sehr schnellen Zusatz der theoretischen Menge des Diazotierungsmittels zur Aminlösung im gegebenen Medium, wurde bei Anwendung der potentiometrischen Methode bei der Bisdiazotierung pro Minute bloß 5% der theoretischen Menge des Nitrosierungs-

TABELLE II

Einfluß von Äthylenglykol, Glycerin und einiger Zucker auf die Ausbeute des Bisdiazoniumsalzes bei der Diazotierung von *o*-Phenylendiamin bei 20°C mit Nitrit-Maßlösung in Schwefelsäure-Medium verschiedener Konzentration

H ₂ SO ₄ -Konzentration, mol/l	Zusatz ^a	Bisdiazoniumsalzgehalt, %	
		potentiometrisch	eudiometrisch
5	2 ml Äthylenglykol	1	50
7,5	2 ml Äthylenglykol	5	68
10	2 ml Äthylenglykol	14	88
12,5	2 ml Äthylenglykol	28	—
12,5	10 ml Äthylenglykol	33	—
5	0,01 mol Äthylenglykol	—	36
5	0,01 mol Glycerin	—	36
5	0,01 mol Glucose	—	40
5	0,01 mol Galactose	—	44
5	0,01 mol Saccharose	—	46

^a Zusatz zu 50 ml 0,01N *o*-Phenylendiaminlösung.

TABELLE III

Oxydationsgrenzpotentiale der Diazotierung (E_{lim}) und Grenzpotentiale der *o*-Phenylendiamin-Oxydation ($E_F^{\frac{1}{2}}$) im Medium einiger Säuren höherer Konzentration

Säure	E_{lim} , mV	$E_F^{\frac{1}{2}}$, mV	Δ , mV
5N-H ₂ SO ₄	720	750	+ 30
7,5N-H ₂ SO ₄	815	840	+ 25
10N-H ₂ SO ₄	940	910	- 30
15N-H ₂ SO ₄	960	928	- 32
20N-H ₂ SO ₄	968	930	- 38
25N-H ₂ SO ₄	960	920	- 40
5N-HCl	745	930	+ 185
7,5N-HCl	837	990	+ 153
10N-HCl	840	960	+ 120
20N-H ₃ PO ₄	754	906	+ 152
30N-H ₃ PO ₄	830	1 040	+ 210
45N-H ₃ PO ₄	930	1 080	+ 150

mittels zugefügt. Der Grund für den gefundenen Unterschied liegt dann darin, daß bei langsamer Zusatzgeschwindigkeit des Nitrosierungsmittels das intermediär gebildete Monodiazoniumsalz der Cyclisierung unterliegen kann, und das gebildete Benzotriazol verbraucht natürlich nicht weiteres Nitrosierungsmittel. Zur Gewinnung des Bisdiazoniumsalzes in hoher Ausbeute muß man demnach die Bisdiazotierung in stark saurem Milieu durch raschen Zusatz des Nitrosierungsmittels bewerkstelligen.

Als weitere Frage befaßten wir uns mit dem Zusatz einiger Alkohole oder Zucker zur Erhöhung der Ausbeute des Bisdiazoniumsalzes. Aus den in Tabelle II angeführten Resultaten geht hervor, daß, ähnlich wie bei *p*-Phenylendiamin¹⁶, Zusatz dieser Stoffe eine Erhöhung der Bisdiazoniumsalz-Ausbeute bewirkt. Höhere Ausbeuten werden bei Anwendung von Alkoholen mit einer größeren Anzahl Hydroxylgruppen erhalten, obzwar in der Zuckerreihe die Unterschiede nicht sehr groß sind, da die Versuchsdaten mit einem ziemlich erheblichen Fehler behaftet sind. Bei Anwesenheit dieser Verbindungen werden die gleichen Bisdiazoniumsalz-Ausbeuten wie bei deren Abwesenheit bereits bei weitaus kleineren Mineralsäurekonzentrationen erhalten.

Ferner richteten wir unser Augenmerk auf die gleichzeitig verlaufenden Oxydationsreaktionen. Da wir uns mit diesem Problem bereits in einer früheren Mitteilung⁴ befaßt haben, beschränkten wir uns bloß auf die Ermittlung der Unterschiede der Oxydationspotentiale der Diazotierung (E_{lim}) und der Potentiale der *o*-Phenylendiaminoxidation ($E_F^{\frac{1}{2}}$) in Medien, in denen die Bisdiazotierung ausgeführt wurde. Je niedriger nämlich das Diazotierungspotential (E_{lim}) und je höher das Potential der *o*-Phenylendiaminoxidation ($E_F^{\frac{1}{2}}$) ist, desto stärker wird die Bildung der Nebenoxydationsprodukte bei der Diazotierung unterdrückt. Wie aus den in Tabelle III aufgeführten Werten resultiert, ist in dieser Hinsicht die Anwendung von Phosphorsäure besonders zweckmäßig.

Die Autoren danken auch an dieser Stelle RNDr. V. Chmátal für anregende Diskussionen und Frau E. Špačková (beider aus unserem Laboratorium) für ihre experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

1. Matrka M., Navrátil F.: diese Zeitschrift 28, 1073 (1963).
2. Chmátal V., Matrka M., Ságner Z., Zvěřina V.: Chem. průmysl 18, 389 (1968).
3. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift 35, 2187 (1970).
4. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift 36, 1690 (1971).
5. Hofmann A. W.: Ann. 115, 249 (1860).
6. Ladenburg A.: Ber. 9, 222 (1876).
7. Griess P.: Ber. 15, 1878 (1882).
8. Morgan G. T., Godden J.: J. Chem. Soc. 97, 1702 (1910).
9. Zincke T., Campbell C.: Ann. 255, 343 (1889).
10. Friedländer P., Zakrzewski S.: Ber. 27, 765 (1894).
11. Diels O.: Ber. 54, 226 (1921).
12. Hodgson H. H., Walker J.: J. Chem. Soc. 1933, 1620.
13. Schoutissen H. A. J.: Rec. Trav. Chim. 57, 710 (1938).
14. Lastovskij R. P., Vajnštejn J. I.: *Techničeskij Analiz v Proizvodstve Promežutočnych Produktov i Krasitelej*, S. 263, 3. Auflage. Goschimizdat, Moskau 1958.
15. Heertjes P., Kolb A., Waterman H.: J. Soc. Chem. Ind. 1937, 56T, 173.
16. Kozlov V. V., Stěpanov B. I.: Ž. Obšč. Chim. 10, 1510 (1940).
17. Tomíček O.: *Odměrná analýza*. Herausgegeben von Přírodovědecké vydavatelství, Prag 1949.
18. Thiele J., Schleussner K.: Ann. 295, 129 (1897).
19. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Band X/3, S. 59.

Übersetzt von M. Wichsová.