

Beständigkeit und Zersetzungsprodukte von diazotierten Amino-azobenzol-Verbindungen

Von Dr. J. RIBKA

Farbwerke Hoechst AG., vorm. Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst, Werk Naphthol-Chemie Offenbach

(Nach Arbeiten von Dr. H. Kracker, Dr. U. Dreyer, Dr. J. Ribka, Dr. E. Wetzel)

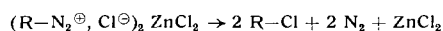
Die Beständigkeit, der Einfluß von Substituenten auf die Beständigkeit und die Zersetzungsprodukte einiger Diazoniumsalze des p-Amino-azobenzols und seiner Derivate wurden untersucht. Bei Diazoniumsalzen von o-Amino-azobenzol-Verbindungen, deren p-Stellung zur Azo-Gruppe und m-Stellung zur diazotierbaren Amino-Gruppe durch eine Alkoxy-Gruppe substituiert ist, wurde in wäßriger Lösung eine neue, unter Entalkylierung der Alkoxy-Gruppe verlaufende Zersetzungsreaktion festgestellt.

Die Beständigkeit bzw. Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze sowohl in fester Form als auch in Lösung ist für ihre technische Verwendung wichtig. Während sich die Diazonium-Verbindungen in wäßriger Lösung nur allmählich zersetzen, können sie in festem Zustande explosionsartig zerfallen, worauf bereits *Peter Griess*¹⁾ hingewiesen hat. Zahlreiche Untersuchungen²⁾ zeigen, welche Vorgänge sich bei diesen Zersetzungen abspielen und wie geeignete Substituenten die Beständigkeit von Diazonium-Verbindungen verbessern können. Man untersuchte dabei gewöhnlich Diazonium-Verbindungen einfacher aromatischer Substanzen, wie des Benzols und seiner Derivate. Über das Verhalten diazotierter Amino-azobenzol-Verbindungen ist nur wenig bekannt geworden.

Diazoniumsalze von p-Amino-azobenzol-Verbindungen

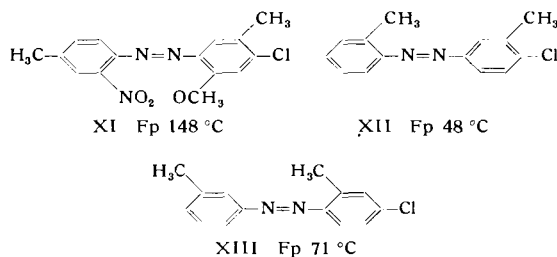
In der Reihe des p-Amino-azobenzols wurden von den in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen die Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalze³⁾ hergestellt, diese vier Wochen lang bei 40 °C gelagert und danach durch Bestimmung des Diazostickstoff-Wertes ihr Zersetzungsgrad ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Als besonders unbeständig erwiesen sich die Diazoniumsalze VIII, IX und X. Ihre Zersetzungsprodukte wurden daher näher untersucht. In allen drei Fällen war der Diazonium-Rest durch Chlor ersetzt worden und es hatten sich nach:



die entspr. Chlor-Verbindungen XI, XII und XIII gebildet.

Diese Zersetzungsreaktion erinnert an die schon von *Peter Griess*⁴⁾ festgestellte Entstehung von Chlorbenzol durch Erhitzen des Doppelsalzes aus Benzoldiazoniumchlorid und Zinntetrachlorid sowie an die *Schiemannsche*



Synthese⁵⁾ von Fluor-Verbindungen aus Diazonium-bor-fluoriden. Sie scheint in der Reihe des p-Amino-azobenzols besonders glatt zu verlaufen, denn die Zersetzungsprodukte wurden einheitlich und in guter Ausbeute erhalten.

Base		Zersetzung in %
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	I	5
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	II	75
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1Cl</chem>	III	< 1, praktisch 0
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	IV	< 1, praktisch 0
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	V	< 1, praktisch 0
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	VI	< 1, praktisch 0
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	VII	< 1, praktisch 0
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	VIII	100
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	IX	78
<chem>Nc1ccc(N=Nc2ccc(N)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	X	95

Tabelle 1

Zersetzlichkeit von Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalzen

Tabelle 1 zeigt deutlich den Einfluß eines Substituenten und seiner Stellung in der Molekel auf die Haltbarkeit des Diazoniumsalzes. Günstig wirkt sich die Substitution der o- und m-Stellung zur Diazonium-Gruppe durch Chlor und der o-Stellung durch die Methoxy-Gruppe aus, wie die Steigerung der Haltbarkeit beim Vergleich von III und IV mit II und von VII mit VIII zeigt. Verringert wird die Haltbarkeit durch eine Methyl-Gruppe in o- oder m-Stellung zur Diazonium-Gruppe. So ist das Diazoniumsalz des p-Amino-azobenzols I recht gut lagerbeständig, das der Amino-azotoluole IX und X jedoch sehr unbeständig.

Auch Substituenten im Benzolkern des in 4-Stellung zur Diazonium-Gruppe stehenden Phenylazo-Restes beeinflussen die Beständigkeit der Diazoniumsalze von 4-Amino-azobenzol-Verbindungen. So ist das Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalz des 4'-Nitro-4-amino-azobenzols II bedeutend schlechter haltbar als das des 4-Amino-azobenzols I. Auch im 2'-Nitro-6-methoxy-4-amino-3,4'-dimethyl-azobenzol VIII macht sich der haltbarkeitsverschlech-

¹⁾ *P. Griess*, Liebigs Ann. Chem. 106, 124 [1858].

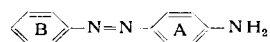
²⁾ Vgl. die zusammenfassenden Abschnitte von *Holzach* in: „Die aromatischen Diazoverbindungen“, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1947, S. 61, und von *Saunders* in: The Aromatic Diazo-Compounds, 2. Aufl., Verlag Edward Arnold, London 1947, Kap. 2, S. 61.

³⁾ Es wurden nicht reine Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalze verwendet, sondern Produkte, die zuvor mit wasserfreiem Natriumsulfat verdünnt waren.

⁴⁾ *P. Griess*, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 965 [1885].

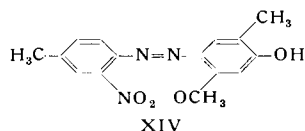
⁵⁾ Org. Reactions 5, 197 [1949].

ternde Einfluß einer Nitro-Gruppe in 2'-Stellung (gegenüber IX) bemerkbar. Insgesamt scheint jedoch für die Haltbarkeit einer diazotierten p-Amino-azobenzol-Verbindung



die Substitution im Kern B dann von geringerer Bedeutung zu sein, wenn A bereits einen Substituenten enthält. Ein in A eingeführter Substituent ist für die Größenordnung der Haltbarkeit eines Diazoniumsalzes ausschlaggebend, ein zweiter Substituent in B vermag diese Größenordnung nur graduell zu beeinflussen.

In wäßriger Lösung wird die Haltbarkeit der Diazoniumsalze von p-Amino-azobenzol-Verbindungen durch Substituenten ähnlich beeinflusst wie in festem Zustande. Snow⁶⁾ fand, daß sich nach 17 h die wäßrige Lösung einer bei 22 °C gelagerten Diazonium-Verbindung des p-Amino-azobenzols zu 15,4%, eine solche des Amino-azotoluols (IX oder X, wahrscheinlich IX) aber bereits zu 54,5% zersetzt hatte. Versuche in unserer wissenschaftlichen Färberei galten nur einer qualitativen Haltbarkeitsprüfung. Die wäßrige Diazoniumsalz-Lösung wurde bei 35 °C gelagert, von Zeit zu Zeit eine Probe entnommen und diese auf der Baumwollfaser mit ⁸Naphthol AS gekuppelt. Die abfallende Farbtiefe der erhaltenen Färbungen war ein Maß für die Zersetzung der Diazonium-Verbindung. Unter diesen Bedingungen hatten sich die Amino-azotoluole IX und X nach zwei Tagen vollständig, III und IV nach sechs Tagen weitgehend und V und VI nach sechs Tagen nur wenig zersetzt. Besonders unbeständig ist die Diazonium-Verbindung des 2'-Nitro-6-methoxy-4-amino-3,4'-dimethyl-azobenzols VIII. Sie zersetzt sich schon während der Diazotierung unter den üblichen Bedingungen in verdünnter Mineralsäure fast vollständig. Erst wenn man die Acidität steigert und in 60proz. Schwefelsäure diazotiert, erhält man eine einigermaßen einwandfreie Diazonium-Lösung. Im Gegensatz zu diesem Verhalten ist die Diazonium-Verbindung der isomeren Base VII sowohl in fester Form als auch in wäßriger Lösung außerordentlich stabil. Bei der Zersetzung der wäßrigen Diazonium-Lösung der Base VIII entsteht durch Phenol-Spaltung das 2'-Nitro-4-hydroxy-6-methoxy-3,4'-dimethyl-azobenzol (XIV) vom Fp 208 °C.



Für eine Indazol-Bildung ergaben sich keine Anhaltspunkte. Die Hydroxy-Verbindung XIV entsteht auch beim vierwöchigen Lagern des sauren Diazoniumsulfats⁷⁾ der Base VIII bei 40 °C, während unter den gleichen Bedingungen das Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalz die Chlor-Verbindung XI bildet.

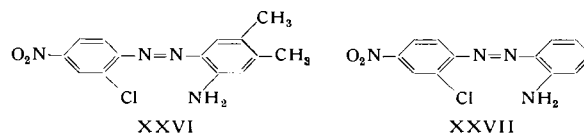
Diazoniumsalze von o-Amino-azobenzol-Verbindungen

In der Reihe des o-Amino-azobenzols beschränkten sich die Untersuchungen der Diazoniumsalze auf ihre Haltbarkeit und Zersetzung in wäßriger Lösung. Hier zeigte die Diazoniumsalz-Lösung des 3,4-Dimethoxy-6-amino-2'-nitro-azobenzols XV (Tabelle 2) folgendes merkwürdige Verhalten: Es trat verhältnismäßig rasch Zersetzung ein unter

⁶⁾ Ch. O. Snow, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 24, 1420 [1932].

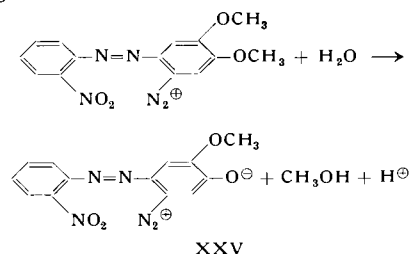
⁷⁾ Dieses saure Diazoniumsulfat wurde hergestellt durch Vermischen der feuchten Diazonium-Verbindung mit wasserfreiem Natriumsulfat und Trocknen bei 40 °C. Das für die Phenol-Spaltung notwendige Wasser muß in der trockenen Diazoniumsalz in Kristallform vorhanden gewesen sein, entweder gebunden an die Diazonium-Verbindung oder an das Natriumsulfat.

Abscheidung einer kristallinen, orange-farbigten Substanz XXV, jedoch verlief diese Zersetzung ohne Stickstoff-Entwicklung. Das Zersetzungsprodukt enthielt zwar noch die Diazo-Gruppierung und war schlagempfindlich, kuppelte aber nicht mehr mit β -Naphthol oder Resorcin. Das gleiche Verhalten zeigten die Diazoniumsalz-Lösungen der Verbindungen XVI–XVIII (Tabelle 2). Ähnliche Beobachtungen hatte schon Heyna⁸⁾ bei den wäßrigen Diazoniumsalz-Lösungen von o-Amino-azobenzol-Verbindungen gemacht. Er hatte gefunden, daß nur solche Diazonium-Verbindungen diese eigenartigen Zersetzungserscheinungen zeigten, die in p-Stellung zur Azo-Gruppe im Diazoniumgruppenhaltigen Benzol-Kern eine Methoxy-Gruppe enthielten. Dagegen zeigten diazotierte o-Amino-azobenzol-Verbindungen ohne Methoxy-Gruppe in der bezeichneten Stellung, z. B. XXVI oder XXVII



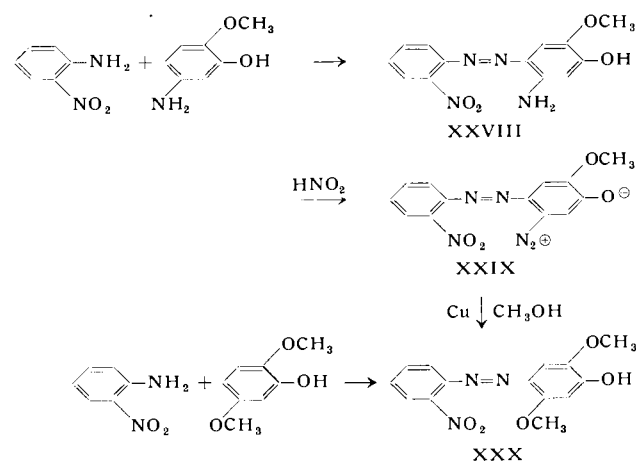
die übliche Haltbarkeit in wäßriger Lösung und die üblichen Zersetzungserscheinungen.

Die Aufklärung der Konstitution des Zersetzungsproduktes XXV ergab eine Erklärung für das eigenartige Verhalten obiger Diazoniumsalz-Lösungen und zeigte, daß es sich hier um eine neue Zersetzungsreaktion einer Diazonium-Verbindung handelt. Diese verläuft nach der Gleichung:



Es spaltet sich aus der in p-Stellung zur Azo-Gruppe stehenden Methoxy-Gruppe ein Methyl-Kation ab, das mit Wasser unter Bildung von Methanol und einem Proton reagiert. Der gebildete Methanol wurde nach Abfiltrieren des Zersetzungsproduktes fraktioniert destilliert und analytisch bestimmt.

Der Beweis für die Konstitution des Zersetzungsproduktes XXV gelang wie folgt:



⁸⁾ Wissenschaftlicher Austausch der I.G.-Farbenindustrie AG. aus dem Jahre 1938.

Die Kupplung von diazotiertem o-Nitranilin mit 5-Amino-2-methoxyphenol ergab die Azoverbindung XXVIII, die durch Diazotieren in Aceton in XXIX übergeführt wurde. XXIX stimmte in allen Eigenschaften mit dem Zersetzungsprodukt XXV überein; wegen der beim Fp (182 bis 185 °C) eintretenden Zersetzung war naturgemäß kein überzeugender Mischschmelzpunkt zu erhalten. Wurden XXIX oder das Zersetzungsprodukt XXV in Methanol mit Kupferpulver gekocht, entstand stets die Verbindung XXX vom Fp 231 °C. Die Konstitution von XXX wurde durch Kupplung von diazotiertem o-Nitranilin mit 2,5-Dimethoxyphenol bewiesen, da hierbei die gleiche, keine Depression beim Mischschmelzpunkt zeigende Verbindung entsteht.

Wie sich aus der Tabelle 2 (Verbindung XVI) ergibt, wird in gleicher Weise die Äthoxy-Gruppe gespalten unter Bildung von Äthylalkohol. Die Zersetzung kann auch acidimetrisch gemessen werden, da die Lösung wegen des gebildeten Protons immer saurer wird.

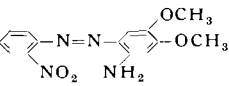
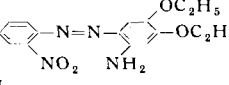
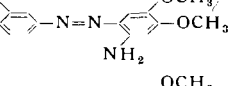
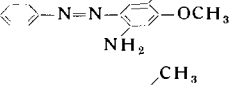
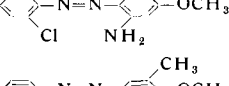
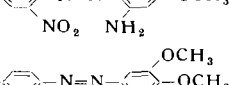
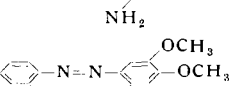
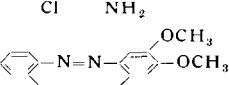
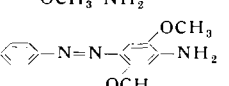
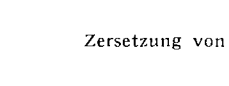
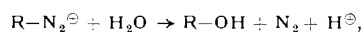
Diazoniumsalzlösung der Base	Alkohol	N ₂ gefund.
 XV	100 % CH ₃ OH	0
 XVI	100 % C ₂ H ₅ OH	0
 XVII	97 % CH ₃ OH	0
 XVIII	90 % CH ₃ OH	0
 XIX	35 % CH ₃ OH	66 %
 XX	39 % CH ₃ OH	nicht gemessen
 XXI	96 % CH ₃ OH	nicht gemessen
 XXII	91 % CH ₃ OH	nicht gemessen
 XXIII	83 % CH ₃ OH	nicht gemessen
 XXIV	13 % CH ₃ OH	nicht gemessen

Tabelle 2
Zersetzung von Lösungen der o-Amino-azobenzole

Da aber auch bei der Phenol-Spaltung der wäßrigen Diazoniumsalz-Lösungen Protonen gebildet werden:

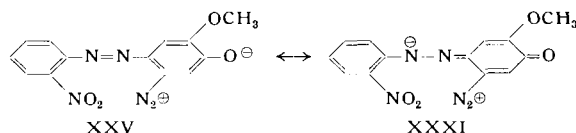


ist eine zunehmende Acidität der Diazoniumsalz-Lösung nur dann ein Maß für die Zersetzung unter Entalkylierung, wenn die Phenol-Spaltung ausbleibt. Das ist aber nicht immer der Fall. So wird die wäßrige Diazoniumsalz-Lösung der Base XIX (Tabelle 2) nur zu einem Drittel unter Methanol-Bildung zersetzt und zu zwei Dritteln unter Stickstoff-Abspaltung. Möglicherweise sind beide Zersetzungsarten miteinander verknüpft, da das Verhältnis Methanol-Bildung zu Stickstoff-Entwicklung wie 1:2 ist.

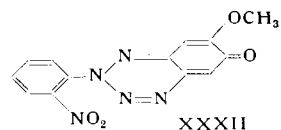
Aus der Tabelle 2 ersieht man, daß die Substituenten im Benzol-Kern des zur Diazonium-Gruppe in o-Stellung stehenden Phenylazo-Restes den quantitativen Verlauf der unter Alkohol-Bildung verlaufenden Zersetzung der Diazonium-Lösungen wenig beeinflussen. (Diese Substituenten beeinflussen jedoch die Geschwindigkeit dieser Zersetzungsreaktion.) Wichtig für die Art des Zersetzungs Vorganges scheint dagegen die Substitution in dem die Diazonium-Gruppe tragenden Benzolkern zu sein. So führt bereits der Ersatz der zur Diazonium-Gruppe p-ständigen Methoxy-Gruppe durch den Methyl-Rest (XIX und XX, Tabelle 2) zu einer weitgehenden Verdrängung der unter Alkohol-Bildung verlaufenden Zersetzungsreaktion zugunsten der Stickstoff-Abspaltung.

Die Zersetzung von Diazoniumsalz-Lösungen unter Entalkylierung ist nicht auf diazotierte o-Amino-azobenzol-Verbindungen beschränkt. Auch die wäßrige Diazoniumsalz-Lösung des 3,6-Dimethoxy-4-amino-4'-nitro-azobenzols (XXIV) bildet bei ihrer Zersetzung zu 13 % Methanol. Hier dürfte die Methylgruppen-Abspaltung an der in o-Stellung zur Azo-Gruppe stehenden Methoxy-Gruppe stattfinden.

Alle bisher untersuchten, sich unter Alkohol-Bildung zersetzenden Diazonium-Verbindungen der Aminoazobenzole können als Derivate des m-Anisidins aufgefaßt werden. Von der Diazonium-Lösung des m-Anisidins ist bekannt, daß sie sich sehr rasch zersetzt; doch bildet sich hierbei kein Methanol, so daß für die Alkohol-Bildung bei der Zersetzung von Diazonium-Verbindungen der Aminoazobenzol-Basen die Anwesenheit der Phenylazo-Gruppe wesentlich ist. Die Bedeutung der Azogruppe wird erkennbar, wenn man die Eigenschaften des Zersetzungsproduktes nicht nur durch die Formel XXV, sondern auch durch Formel XXXI ausdrückt und diese als Grenzformen einer Mesomerie betrachtet:



Der Gewinn an Resonanzenergie könnte dann die treibende Kraft für die Entmethylierung der Diazonium-Verbindungen vom Typ der Substanz XV sein. Eine andere Formulierung für das Zersetzungsprodukt XXV wäre die einer Ringschlußverbindung, entsprechend Formel XXXII.



Danach würde es sich um eine ringgeschlossene Diazo-amino-Verbindung handeln. Da aber das Zersetzungsprodukt etwas wasserlöslich ist und bei Schlag explodiert, während XXXII wasserunlöslich sein dürfte und Diazoamino-Verbindungen i. allg. nicht schlagempfindlich sind, dürfte Formel XXXII nicht zutreffend sein.

Die Funktion der Diazonium-Gruppe bei dieser entalkylierenden Zersetzung geht aus den beschreibenden Formeln XXV und XXXI des Zersetzungsproduktes nicht hervor. Wahrscheinlich liegt ihre Bedeutung hauptsächlich darin, daß durch die Überführung des wasserunlöslichen 2'-Nitro-3,4-dimethoxy-6-amino-azobenzols XV in die Diazonium-Verbindung ein wasserlösliches Produkt entsteht. Das Wasser ist jedoch Reaktionspartner bei der Zersetzung, indem es mit dem abgespaltenen Methyl-Kation reagiert. Es wurde nicht untersucht, ob die Entalkylierung auch bei

analog gebauten Azobenzol-Verbindungen abläuft, die statt der Diazonium-Gruppe andere wasserlöslichmachende Gruppen, wie die Ammonium-Gruppe, enthalten.

Überblickt man die angeführten Eigenschaften der Diazonium-Verbindungen von Amino-azobenzol-Verbindungen und vergleicht diese mit denen der Diazonium-Verbindungen einfacher Anilin-Derivate, so ergibt sich in der p-Amino-azobenzol-Reihe sehr viel Gemeinsames, z. B. die Bildung von Chlor-Verbindungen beim trockenen Erhitzen von Diazoniumchlorid-Doppelsalzen oder der stabilisie-

rende Einfluß der Methoxy-Gruppe und des Chlors in o-Stellung zur Diazonium-Gruppe; denn auch die Diazonium-Verbindungen des o-Chlor-anilins und des o-Anisidins sind wesentlich beständiger als die des Anilins. Dagegen besitzt die unter Entalkylierung verlaufende Zersetzung der in p-Stellung zur Azogruppe alkoxylierten Diazonium-Verbindungen des o-Amino-azobenzols keine Parallele bei den diazotierten einfachen Anilin-Derivaten, da sie unter Mitwirkung der Azogruppe verläuft.

Eingegangen am 30. Januar 1958 [A 859]

Kontinuierliches Verfahren zur Darstellung von Diazonium-Verbindungen

Von Dr. H. HUPFER

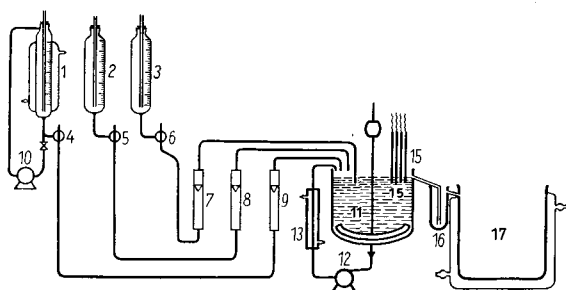
Farbwerke Hoechst A.G. vorm. Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Es wird eine für kontinuierliche Diazotierungen geeignete Apparatur und Arbeitsweise¹⁾ beschrieben. Bei entsprechender Reaktionsführung entstehen dieselben Produkte in gleichen Mengen wie bei diskontinuierlichen Ansätzen. Zur Steuerung des Prozesses haben sich u. a. Redox-Potential-Messungen nach Durchführung spezieller Entwicklungsarbeiten bewährt. Das Entstehen von Nitroso-Verbindungen aus Aminodiphenylamin-Derivaten kann durch Steuerung der Reaktion mit Redox-Potential-Messung zurückgedrängt und damit die Ausbeute verbessert werden.

Die Bedeutung, welche die Herstellung von Diazonium-Verbindungen als Zwischenprodukte seit langem besitzt und noch steigend gewinnt sowie der allgemeine Zug zur Verwendung raumsparender Apparaturen und zu deren Automatisierung veranlaßte uns, die Möglichkeiten kontinuierlicher Diazotierungen zu prüfen.

1. Arbeitsweise

Die Laboratoriumsversuche wurden in einer Apparatur vorgenommen, wie sie Bild 1 schematisch zeigt.



[A 855.1]

Bild 1. Schema der Versuchsanordnung

Die Reaktionsteilnehmer befanden sich zunächst in den kalibrierten, mit Tauchrohren zur Konstanthaltung des hydrostatischen Druckes versehenen Meßgefäßen (1–3). Gefäß 1, das zur Speicherung der Amine diente, war mit einem Dampfmantel und mit einer Umpumpvorrichtung (10) versehen. Aus den Meßgefäßen wurde über Dosiereinrichtungen (4–6), in der Regel Schliffstabhähnen, und Rotameter (7–9) der Zufluß in die Apparatur geregelt. Der Einlauf an Diazotiermittel, meist 40proz. wäßrige Natriumnitrit-Lösung, aus Meßgefäß 3, wurde unter die Oberfläche der Reaktionsmischung geführt.

Die eigentliche Diazotierapparatur bestand aus einem Rührgefäß (11) mit unterem Auslauf, aus dem die Reaktionsmischung ständig mittels einer Zentrifugalpumpe (12) über einen mit Kühlsole beschickten Röhren- oder Schlangenkühler (13) umgewälzt wurde. Das Rührgefäß war mit

Temperaturmeßanlage und Meßelektroden (15) versehen. Die Reaktionsmischung floß kontinuierlich durch Überlauf über eine Nachreaktionsstrecke (16) in das gekühlte Sammelgefäß (17) ab.

In dieser Apparatur wurden aus den verschiedensten aromatischen und heterocyclischen Aminen die entspr. Diazonium-Verbindungen dargestellt. Flüssige Amine, die nicht zur Bildung von Diazoamido-Verbindungen neigen, wurden direkt in den Diazotierkreislauf eingeführt. Anderenfalls wurden wässrige Lösungen der Mineralsäuren Salze verwendet. Bei in Wasser oder wässriger Säure wenig löslichen Aminen wurden deren Lösungen in konz. Säuren oder in organischen Lösungsmitteln, um ihre Konzentration möglichst hoch wählen zu können, mitunter bis zu 100 °C erwärmt, unmittelbar in die Reaktionsmischung eingefahren. In solchen Fällen fiel das Amin in der Reaktionsmischung als schleierartige Trübung in der Nähe der Eintrittsstelle aus. Wegen der durch die Feinheit des Niederschlages hohen Umsetzungsgeschwindigkeit war die Trübung häufig nach einem Weg von wenigen cm verschwunden. Suspensionen schwer löslicher Amine wurden meist naß vorgemahlen und während des Versuches durch Umpumpen in gleichmäßiger Beschaffenheit im Meßgefäß gehalten. Bei ihnen wurde der Schliffstabregler durch einen Schlauchquetschhahn ersetzt, der, um einen annähernd konstanten Durchfluß zu erreichen, in Vibration versetzt wurde; auf Rotametermessung mußte dann verzichtet werden. Die erforderliche Säure war häufig den Suspensionen von vornherein zugemischt. Während gewöhnlich bei gleichbleibender Amin-Zufuhr der Nitrit-Einlauf variiert wurde, erwies es sich bei der Verarbeitung von Amin-Suspensionen als zweckmäßiger, die Nitrit-Einleitung konstant zu halten und die Amin-Menge zu regulieren.

Der Zufluß der Komponenten wurde so aufeinander abgestimmt, daß die abfließende Mischung bei p_H -Messung, der Tüpfelprobe mit Jodkalistärkepapier oder mit Diamidodiphenyl-methansulfon-Lösung die gleichen Eigenschaften aufwies, wie diskontinuierlich hergestellte fertige Reaktionsmischungen.

Schieden sich feste Diazonium-Verbindungen aus der Mischung ab, so wurde auf das Nachreaktionsgefäß

¹⁾ DBP. 960205 vom 27. 8. 1954 u. DBP. 1008309 vom 15. 10. 1955.