

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

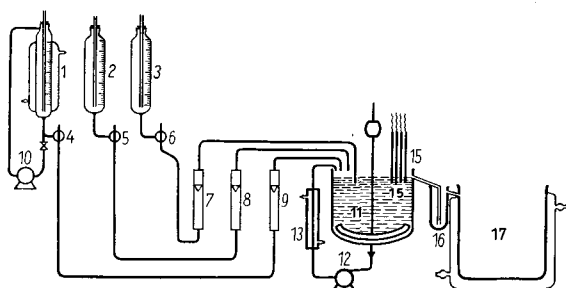
Farbwerke Hoechst A.G. vorm. Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Es wird eine für kontinuierliche Diazotierungen geeignete Apparatur und Arbeitsweise<sup>1)</sup> 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 Schliffstabsregler 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

<sup>1)</sup> DBP. 960205 vom 27. 8. 1954 u. DBP. 1008309 vom 15. 10. 1955.

verzichtet. Bei Suspensionen unterschiedlicher Korngrößen, deren größere Teile besonders langsam diazotieren, diente als Nachreaktionsstrecke ein Rührgefäß, das mitunter eine besondere Zuführung an Nitrit-Lösung erforderte.

Die Versuchsreihen unter wechselnden Bedingungen und mit unterschiedlichen Substanzmengen pro Zeiteinheit dienten in erster Linie der Erprobung der Apparatur und ihres Durchsatzvermögens sowie der Anpassung an die verschiedenen Erfordernisse. Es blieb zu prüfen, ob nicht die gegenüber dem Endzustand einer diskontinuierlichen Diazotierung höhere Konzentration an salpetriger Säure bzw. an entspr. Stickstoff-Verbindungen (die sich bei nicht momentan verlaufenden Umsetzungen und hohen Umsätzen im Diazotierkreislauf konstant einstellt) unerwünschte Neben- und Folgereaktionen, besonders mit der bereits gebildeten im Überschuß vorhandenen Diazonium-Verbindung, hervorrufen könnte.

Es wurden aber stets dieselben Resultate wie bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise erhalten. Nebenreaktionen, sofern sie überhaupt auftreten, verlaufen also mit einer Geschwindigkeit, die größenordnungsmäßig kleiner ist als die der Diazotierung.

Als Baustoff für die Laborapparatur dienten Glas und Polymere. In halbtechnischen Versuchen hat sich bisher V 4 A-Stahl als hinreichend beständig gezeigt, dessen Oberfläche durch die salpetrige Säure passiviert wird.

## 2. Dosierung

Die Menge an Säure kann, wenn man mit großem Säureüberschuß arbeitet, genügend genau mit üblichen Dosierpumpen zugeführt werden. Die  $p_H$ -Messung mittels Glaselektrode gestattet genauere Prüfungen und Steuerung der Dosierung. Zu beachten ist, daß die als Füllung der Glaselektrode verwendete Puffermischung gefrierfest sein muß. Die Leistungsfähigkeit des Verstärkers hat dem hohen Eingangswiderstand Rechnung zu tragen, den die Glaselektrode bei den meist tiefen Temperaturen der Diazotierungen aufweist.

Für die Steuerung der Dosierung des Diazotiermittels, im wesentlichen also der wässrigen Nitrit-Lösung, war bisher keine Meßmethode verfügbar. Eine Automatisierung der Tüpfelreaktion mit anschließender photoelektrischer Auswertung wäre zwar denkbar, aber die Genauigkeit der damit erreichbaren Abstimmung von vornherein zweifelhaft.

Da man die Redox-Messung zur Endpunkttitration von analytischen Diazotierungen anwenden kann, war diese Methode auf ihre Eignung zu prüfen. Schon sehr bald begannen wir, in unseren Versuchsreihen das Redox-Potential im Diazotierkreislauf mit der klassischen Platin-Kalomel-Elektrodenkombination zu messen.

Die  $p_H$ -Abhängigkeit dieses Potentials ließ sich durch Ersatz der Kalomelelektrode durch eine solche aus Glas als Bezugselektrode weitgehend aussteuern. Das nun gemessene Potential, das um 2–300 mV niedriger liegt als das gegen Kalomel sich einstellende, erwies sich noch als abhängig von der Konzentration an der gebildeten Diazonium-Verbindung, was aber nur beim Inbetriebnehmen einer Apparatur zu berücksichtigen ist, falls die Zusammensetzung der verwendeten Komponenten bzw. deren Mengenverhältnis während des Arbeitens nicht wesentlich geändert wird. Außerdem war die Spannung, die sich einstellte, wenn das Produkt mit richtiger Zusammensetzung abfloß, von Amin zu Amin verschieden, so daß für jede Produktion das als richtig einzuhaltende Potential erst em-

pirisch ermittelt werden muß. Die Redox-Potentialmessung erlaubt nicht nur den qualitativen Nachweis der freien salpetrigen Säure (Potentialsprung), sondern kann häufig auch im Gebiet der unvollständigen Diazotierung als Meßzahl für den Unterschuß an Diazotiermittel dienen.

Bei absichtlich rauen Betriebsbedingungen mit starken Über- und Unterdosierungen an Nitrit-Lösung aber zeigten sich Fehler. Schon nicht allzuhoher Nitrit-Überschuß ergab falsche Werte, und die Platinelektrode zeigte sich anschließend „vergiftet“. Nur durch Auskochen mit konz. Säuren und/oder Ausglühen wurde sie wieder brauchbar.

Da die Reaktionsmischungen meist die aggressiven Bestandteile des Königswassers (Nitrosylchlorid) enthalten und die Bildung einer oxydierten Oberflächenschicht angenommen werden muß, prüften wir zunächst Metalle und Legierungen der Pt-Gruppe, die als mehr oder weniger königswasser-fest bekannt sind. Auch diese Werkstoffe versagten. Allgemein zeigt sich jede Substanz, die ihre Beständigkeit der Bildung passivierter Oberflächenschichten verdankt, als Material für Redox-Elektroden unbrauchbar. Geeigneter war Siliciumcarbid in Form eines mit Paraffin getränkten und an der Oberfläche mit Siliciumstücken blankgeschabten Siliciumstabs. Als Redox-elektrode war diese Substanz auch gegen große momentane  $HNO_2$ -Überschüsse vergiftungsfest. Diese Elektrode reagiert indessen recht träge auf Änderungen der zu messenden Mischung. Versuche mit Elektroden aus nahezu chemisch reinen Siliciumcarbid-Kristallen, die aus der Dampfphase gewachsen waren, zeigten jedoch, daß nicht das Siliciumcarbid, sondern Verunreinigungen die potentialgebenden Stellen liefern. Dies wurde dadurch bestätigt, daß sich die Trägheit der Silitelektrode durch Vergrößerung der Oberfläche beseitigen ließ. Auch verlor die Silitelektrode mit der Zeit durch Herauslösen dieser potentialgebenden Einschlüsse ihre Wirksamkeit.

Vermutlich ist als Redoxelektrode jedes Material ausreichender Leitfähigkeit geeignet, das selbst ein reversibles Redoxsystem ist, oder das durch den Einfluß des zu messenden Mediums zu einem solchen wird.

Diese Auffassung erklärt u. a., wieso es möglich ist, die Redox-Messung auch für Reaktionsgemische zu verwenden, die, wie in der Regel die der Diazotierung, kein reversibles Gleichgewicht darstellen. Auf dieser Hypothese fußend, gelang es uns erstmalig, Redox-Elektroden aus Oxydsystemen aufzubauen, welche innerhalb bestimmter Grenzen auch für die Messung von  $HNO_2$  enthaltenden Mischungen geeignet sind. Auch der Gedanke, Materialien zu verwenden, die zwar nicht korrosionsfest sind, aber im Meßmedium leicht lösliche Oxydationsprodukte bilden, führte zu einer brauchbaren Lösung.

Der große Vorteil der Redox-Messung ist die momentane Anzeige ohne jede Verzögerung und ihre leichte Verwendbarkeit für automatische Regelungen. Die mit ihr erzielbare Genauigkeit der Dosierung geht über die durch übliches Tüpfeln erreichbare erheblich hinaus. In einer halbtechnischen vollautomatisierten Versuchsanlage ist es uns gelungen, die Potentialschwankungen auf rund  $\pm 5$  mV herunterzudrücken, d. h. auf eine Größenordnung, wie sie bereits durch einen halben Tropfen 40proz. Nitrit-Lösung in 2 l Reaktionsmischung verursacht wird. Die Redox-Messung erscheint uns richtig und, innerhalb der ihr gegebenen Grenzen benutzt, breiterer Anwendung fähig, obwohl zur Zeit die theoretischen Grundlagen für ihre mathematische Behandlung noch weitgehend fehlen. Wir haben sie mit ausgezeichnetem Erfolg bereits zur Kontrolle und Steuerung einer anderen Umsetzung angewendet.

Bei Diazotierungen, in denen mit höherer Konzentration an salpetriger Säure gearbeitet werden muß, wie auch bei gewissen Nitrosierungen, ist ihre Zuverlässigkeit noch nicht genügend gesichert. Hier sind indessen andere Wege gangbar.

### 3. Verarbeitung eines Diphenylamin-Derivates

Amine der Diphenylamin-Reihe sind technisch für die Gewinnung fester Diazoniumsalze zur Textilfärberei wichtig. Ihre Diazotierung ist schwierig, weil gegen Ende der Umsetzung die Nitrosierung der sek. Amin-Gruppe als Konkurrenzreaktion merklich hervortritt. Die Nitroso-Verbindung spaltet zwar, besonders bei nachträglicher Erwärmung in wäßriger Lösung, wieder  $\text{HNO}_2$  ab, aber die Rückbildung der ursprünglichen Diazoverbindung verläuft nicht quantitativ. Je mehr der Nitrit-Verbrauch über die stöchiometrische Menge von 1 Mol hinausgeht, umso geringer wird die Ausbeute. Auch die gewünschte Kristallform wird bei zu großem Nitrit-Überschuß nicht erhalten.

Die Verhältnisse der kontinuierlichen Diazotierung, bei der im Reaktionsraum ein dem Endzustand der diskontinuierlichen Arbeitsweise ähnliches Reaktionsmedium stationär aufrechterhalten wird, mußten für diesen Fall besonders ungünstig liegen. Geprüft wurde die Anwendbarkeit unseres Verfahrens am 4-Methoxy-4'-amido-diphenylamin, auf das sich die obigen Ausführungen besonders beziehen.

Zunächst war zu untersuchen, ob sich die intermediäre Bildung der Nitroso-Verbindung durch rein technische Mittel überhaupt vermeiden lassen würde. Dafür erwies sich als Kriterium die Redox-Potentialmessung als brauchbar. Eine besonders feingemahlene Suspension des Amins bekannten Reinheitsgrades wurde nach Zusatz der üblichen Säuremenge unter kräftigstem Rühren durch zunächst schnelleren, gegen Ende der Umsetzung sehr langsamen Zulauf an Natriumnitrit-Lösung diazotiert und das Re-

doxpotential verfolgt. Die Meßwerte eines solchen Versuches zeigt Bild 2.

Wie man sieht, war die Größe des Potentials bei dieser wegen der geringen Lösegeschwindigkeit des Amins langsamen Diazotierung von der Geschwindigkeit des Nitrit-Zuflusses abhängig. Die anfänglich bei schnellerem Einlauf von einem Anfangswert von 276 mV bis auf ein Maximum von 434 mV gestiegene Meßzahl sank mit langsamerer Zufuhr auf 413 mV. Nach Zugabe von 95% der theoretisch berechneten Nitrit-Menge begann das Potential zu steigen, um dann mit zunehmender Bildung der Nitroso-Verbindung in eine steiler werdende, dann zunächst annähernd lineare Kurve auszulaufen. Daß ein scharfer Knickpunkt A sich in keinem Falle erzielen ließ, zeigte an, daß die Bildung der Nitroso-Verbindung mit den gegebenen Mitteln nicht unterdrückt werden konnte. Unter diesen Umständen war der Gedanke an eine Diazotierung, die sich in mehreren Stufen an den Endpunkt herantastet, nicht erfolversprechend.

Dagegen bot die Redox-Messung nun erstmalig die Möglichkeit, den Nitrit-Verbrauch so zu steuern, daß die aus der zwangsläufig gebildeten Nitroso-Verbindung abgespaltene Menge an salpetriger Säure gerade genügte, den Rest des bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht umgesetzten Amins völlig durchzudiazotieren. Es wurde empirisch ermittelt, welcher Spannungswert, reguliert bei konstantem Zugang an Nitrit-Lösung durch die Zufuhr der Amin-Suspension, einzuhalten war, um diese Bedingung zu erfüllen. Die danach gefahrenen Dauerversuche erbrachten ein Produkt brauchbarer Qualität und eine Steigerung der Ausbeute gegenüber der absatzweisen Arbeitsweise.

### 4. Ausblicke

Nach unseren Erfahrungen dürfte das beschriebene Verfahren für alle technisch wichtigen Diazotierungen anwendbar sein. Seine Vorteile liegen, abgesehen von den bei jedem kontinuierlichen Verfahren üblichen, in der Energieersparnis, bedingt durch den relativ hohen Wärmeübergang in dem turbulent durchströmten Kühlsystem. Dazu kommt die Möglichkeit, konzentrierte Lösungen ohne technische Schwierigkeiten, verursacht durch Auskristallisation der Base oder des Basensalzes, zu erhalten. Auch gelingt es, aus besonders instabilen Diazonium-Verbindungen durch sofortige kontinuierliche Weiterverarbeitung Folgeprodukte mit besseren Ausbeuten zu erhalten. Allgemein hat diese Arbeitsweise nun den Weg freigemacht zur Entwicklung der kontinuierlichen Gestaltung von Folgeverarbeitungsstufen verschiedenster Art, wie die Gewinnung fester Diazonium-Verbindungen, Phenol-Verkochung, Farbstoff-erzeugung und Reduktion zu den Hydrazin-Verbindungen.

Eingegangen am 31. Januar 1958 [A 865]

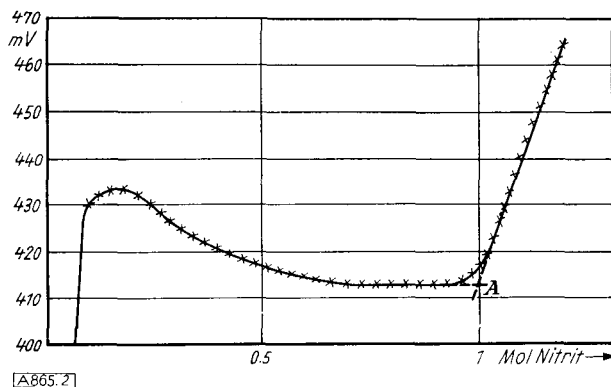


Bild 2.  
Redox-Potentialverlauf bei der Diazotierung  
von 4-Methoxy-4'-amido-diphenylamin

## Zuschriften

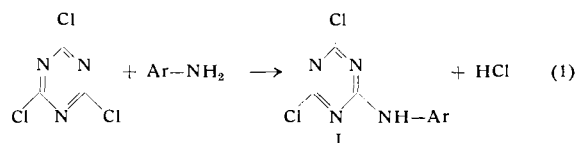
### Nucleophile Substitution aromatischer Heterocyclus in unpolaren Lösungsmitteln Reaktion von Cyanurchlorid mit Aminen<sup>1)</sup>

Von B. BITTER und Priv.-Doz. Dr. H. ZOLLINGER  
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

Die nucleophile Substitution der Chlor-Atome von Cyanurchlorid hat an Interesse gewonnen: Abgesehen von der Verwendung zum Aufbau von Küpen- und Direktfarbstoffen sowie für optische Aufhellmittel und Melaminharze ist dieser Verbindungstyp für die neuen „Reaktivfarbstoffe“ (Procion®- und Cibacron-Reihe®) wichtig geworden. Da nucleophile Substitutionen aromatischer Heterocyclus nach Banks<sup>2)</sup> säurekatalysiert sind und sich Cyanurchlorid-Reaktionen gut in Lösungsmitteln wie Benzol u. a. ausführen lassen, kann außerdem ein Beitrag zu den

Mechanismen heterolytischer Reaktionen in unpolaren Medien gegeben werden.

Wir haben die Kinetik der Reaktionen von Cyanurchlorid mit nucleophilen Agentien, insbes. aromatischen Aminen in Benzol untersucht. Mit primären Aminen verläuft die Umsetzung nicht nach



dem einfachen Gesetz II. Ordnung, sondern weist eine Induktionsperiode auf: Es handelt sich um eine Autokatalyse, d. h. das Endprodukt I beschleunigt den Ablauf.