

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 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 schnellere, gegen Ende der Umsetzung sehr langsame Zulauf an Natriumnitrit-Lösung diazotiert und das Re-

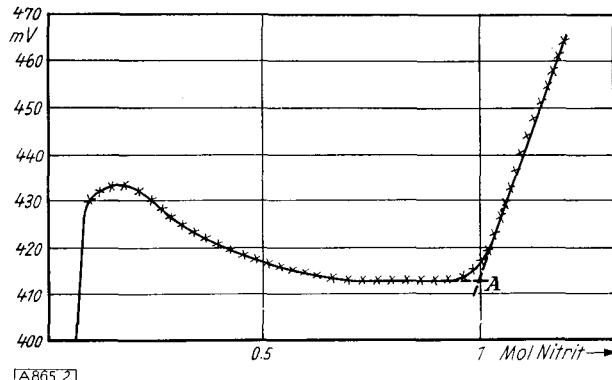


Bild 2.
Redox-Potentialverlauf bei der Diazotierung von 4-Methoxy-4'-amido-diphenylamin

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

Wie man sieht, war die Größe des Potentials bei dieser wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Amins langsamem 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 erfolgversprechend.

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, Farbstofferzeugung und Reduktion zu den Hydrazin-Verbindungen.

Eingegangen am 31. Januar 1958 [A 865]

Zuschriften

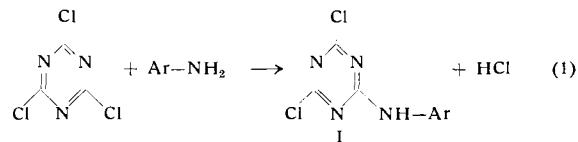
Nucleophile Substitution aromatischer Heterocyclen in unpolaren Lösungsmitteln Reaktion von Cyanurchlorid mit Aminen¹⁾

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 Verbindungs- typ für die neuen „Reaktivfarbstoffe“ (Procion[®] und Cibaeron-Reihe[®]) wichtig geworden. Da nucleophile Substitutionen aromatischer Heterocyclen nach Banks²⁾ 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 geben werden.

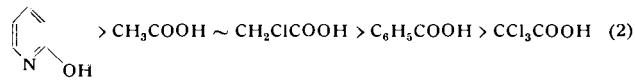
Wir haben die Kinetik der Reaktionen von Cyanurchlorid mit nucleophilen Agentien, insbes. aromatischen Aminen in Benzol untersucht. Mit primären Aminen verläuft die Umsetzung nicht nach



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

Die katalytische Wirkung von I beruht auf dem Aminowasserstoff-Atom. Entspr. N-Alkyl-Verbindungen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, wodurch das Fehlen der Autokatalyse bei der Substitution durch sek. Amine erklärt ist.

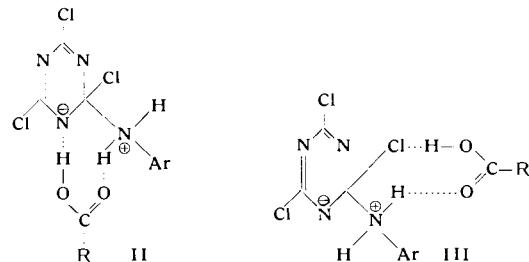
Die Reaktion (1) wird außerdem durch Brønsted-Säuren katalysiert. Dabei steht die Wirkung der Säuren in keinem direkten Zusammenhang mit ihren Aciditätskonstanten in wässrigem Medium (vgl. (2)).



Praktisch ohne Wirkung: Phenol, o- und p-Nitrophenol, Pikrinsäure.

Abgesehen davon, daß die Bildung von (freien) Ammonium-Ionen in Benzol unwahrscheinlich ist, besagt diese Reihenfolge, daß es sich, im Gegensatz zu analogen Vorgängen in polaren Medien (Alkohol usw.), nicht um eine klassische Protonenkatalyse handeln kann.

Die Ergebnisse sind hingegen vereinbar mit einem Vielzentren-Prozeß, bei dem das Reaktionsprodukt bzw. die genannten Säuren als bifunktionelle Katalysatoren im Sinne von II auftreten: Neben der Wirkung des Hydroxyl-Protons (als Säure) ist diejenige des Carbonyl-sauerstoffs bzw. Pyridin-stickstoffs als Proton-acceptor von mindestens ebenso großer Bedeutung. Eine Erklärung, bei der das Hydroxyl-proton die Ablösung des Chlorid-Ions



erleichtert (III), ist unwahrscheinlich, da die Substitution des 2,4,6-Trinitro-chlorbenzols, dessen Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie die von Cyanurchlorid ist, nicht durch Carbonsäuren katalysiert wird.

Hingegen wird die Chlor-Substitution sowohl in der Benzol- wie der Triazin-Reihe durch Zusatz von Lewis-Säuren (z. B. AlBr_3) begünstigt. Hier ist deshalb eine primäre Anlagerung von AlBr_3 an das Chlor-Atom wahrscheinlich.

Wir danken Prof. C. G. Swain (M. I. T., Cambridge, USA) für anregende Diskussionen.

Eingegangen am 11. Februar 1958 [Z 575]

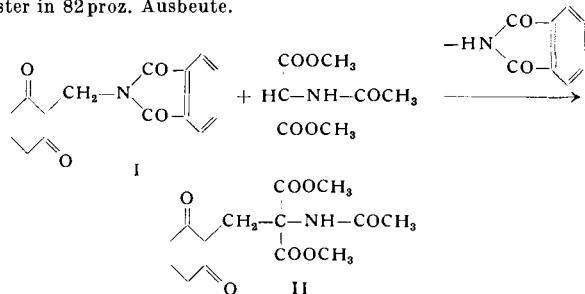
1) Wissenschaftliche Mitteilung auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich, 15. Febr. 1958; zum Teil vorgetragen im organischen Kolloquium der Universität Basel am 29. April 1955. — 2) C. K. Banks, J. Amer. chem. Soc. 66, 1127 [1944]; vgl. J. F. Bennett u. R. E. Zahler, Chem. Rev. 49, 331 [1951].

Phtalimidomethyl-dihydroresorcin Kondensationen mit Amidomethyl-Verbindungen I

Von Prof. Dr. H. HELLMANN
und cand. chem. G. AICHINGER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Phtalimidomethyl-dihydroresorcin (I), welches durch Kondensation von N-Hydroxymethyl-phtalimid mit Dihydroresorcin in konz. Schwefelsäure leicht gewonnen werden kann, kondensiert mit CH-aciden Verbindungen unter Freisetzen von Phtalimid, wenn man die Reaktionspartner einige Stunden in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol kocht. So erhält man den Dihydroresoreylmethyl-acetaminomalonester (II) aus Phtalimidomethyl-dihydroresorcin und Acetaminomalonsäure-dimethyl-ester in 82proz. Ausbeute.



In gleicher Weise wurden andere substituierte Malonester, Cyanessigester, Acetessigester, β -Diketone und Nitroparafine mit Phtalimidomethyl-dihydroresorcin erfolgreich kondensiert. Die Kondensationen mit Amidomethyl-Verbindungen an Stelle von Aminomethyl-Verbindungen („Mannich-Basen“) sind von praktischer Bedeutung in all den Fällen, in welchen kondensationsfähige Mannich-Basen wegen Instabilität nicht in Substanz gefaßt werden können, wie bei den unsubstituierten β -Diketonen, Malonestern, Acetessigestern, Cyanessigestern, Nitroessigestern usw.

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 590]

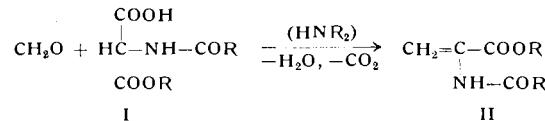
Einfaches Verfahren zur Darstellung von α -Acyl-amino-acrylester

Von Prof. Dr. H. HELLMANN, Dr. F. LINGENS
und Dr. K. TEICHMAN

Chemisches Institut der Universität Tübingen

α -Acylaminoacrylester sind wertvoll als Ausgangsmaterial für Aminosäuren. Es fehlt aber an einer einfachen ergiebigen Methode zu ihrer Gewinnung. α -Acetamino-acrylester wird immer noch nach der Vorschrift von M. Bergmann und K. Graef¹⁾ durch Kondensation von Brenztraubensäure mit Acetamid zu α , α -Diacetamino-propionsäure, Abspaltung von 1 Mol Acetamid durch Erhitzen mit Eisessig zu α -Acetaminoacrylsäure und Veresterung der Säure mit Diazomethan oder des Silbersalzes mit Methyljodid bzw. Dimethylsulfat gewonnen. Trotz der Verbesserung der Synthese (Th. Wieland, G. Ohnacker und W. Ziegler²⁾) durch azeotrope Abdestillation des Kondensationswassers bei der Bildung der Diacetamino-propionsäure ist die Darstellung mangelhaft.

α -Acylamino-acrylester lassen sich dagegen allgemein auf einfache Weise aus den leicht zugänglichen Acylamino-malonestern darstellen. Diese werden bei Einwirkung von alkohol. KOH bei Zimmertemperatur praktisch quantitativ zu den Halbestern (I) verseift, welche sich mit Formaldehyd in Gegenwart von Dimethylamin unter Abspaltung von H_2O und CO_2 zu den α -Acylamino-acrylestern (II) umsetzen:



Nach Abdestillieren des Wassers erhält man die Acylamino-acrylester durch Destillation im Ölpumpenvakuum bereit in reiner Form. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 70 %.

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 591]

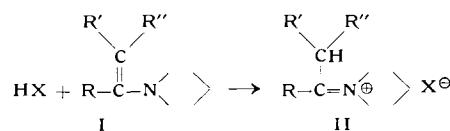
1) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 187, 187 [1930]. — 2) Chem. Ber. 90, 194 [1957].

Salze von Enaminen

Von Dr. G. OPITZ und cand. chem. H. W. SCHUBERT
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Einfache Enamine können bei sorgfältigem Arbeiten ohne Spaltung in analysenreine Hydrochloride übergeführt werden. Die nach bekannten Methoden aus Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, 2-Äthyl-hexanal und Cyclopantanon mit sek. Aminen wie Piperidin erhaltenen α , β -ungesättigten Amine (I) liefern die Salze praktisch quantitativ.

Zur Reindarstellung wird bei -80°C unter Stickstoff und strengem Feuchtigkeitsausschluß die äquivalente Menge Chlorwasserstoff in die Lösung des Enamins in Hexan eingeleitet, wobei das farblose Salz ausfällt. Zur spektroskopischen Untersuchung ist es zweckmäßig, die Chloride in Hexan mit SnCl_4 bzw. SbCl_5 in die etwas weniger hygroskopischen Hexachlorostannate bzw. Hexachloroantimonate umzuwandeln.



Mit IR- und UV-Spektren sowie chemischen Umsetzungen läßt sich beweisen, daß es sich nicht um Ammoniumsalze, sondern um sehr reaktionsfähige Immoniumsalze II handelt (Protonenaufnahme in β -Stellung zum Aminostickstoff).

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 592]