

azepam **8** und Chlorthalidon **9** sind solche Gesetzmäßigkeiten nicht zu erkennen, doch zeigt mindestens eines der Diastereomere eine deutlich höhere Selektivität bei diesen Racematen als das einfache Polymer aus (-)-Menthylacrylamid. Überraschend ist die Trennung der Nimodipin-Enantiomere

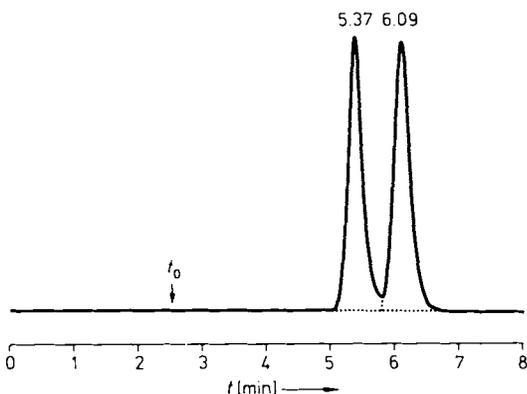


Abb. 2. Chromatographische Enantiomertrennung von **12** an der CSP aus **2c** (siehe Tabelle 1).

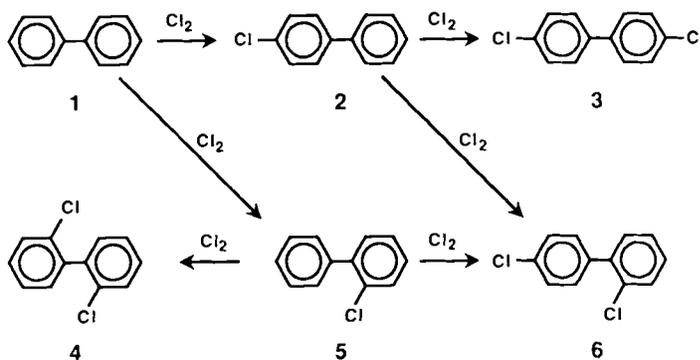
**12** (Abb. 2) an den CSP aus den (*S*)-(+)-Diastereomeren mit einem größeren Aminosäurealkylrest (**2b** und **2c**), da in **12** eine gute wasserstoffbrückenbildende Funktion in der Nähe des Stereozentrums fehlt.

Eingegangen am 13. Juni 1991 [Z 4704]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

## Selektive *para*-Chlorierung von Biphenyl in L-Zeolithen\*\*

Von Artur Botta\*, Hans-Josef Buysch und Lothar Puppe  
Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

4,4'-Dichlorbiphenyl **3** gilt als interessantes Vorprodukt für Hochleistungspolymere<sup>[1, 2]</sup>; eine einfache, direkte Synthese dieser Verbindung als Basis für eine technische Produktion stand bisher jedoch noch aus<sup>[3, 4]</sup>. Herkömmliche Chlorierungsmethoden mit Lewis-Säuren als Katalysatoren führen bei Biphenyl **1** zu Gemischen, die hauptsächlich die *o*- und *p*-Chlorisomere **2**, **4**-**6** enthalten (Schema 1) und aus denen das nur in geringen Mengen vorhandene Zielprodukt **3** aufwendig rein isoliert werden muß<sup>[1]</sup>. Bis zu ihrem kürzlichen Verbot wurden daher nur die polychlorierten Biphenyle (PCB) als Isolier- und Hydrauliköle technisch genutzt.



Schema 1. Produkte der Chlorierung von Biphenyl **1**.

Für die angestrebte 4,4'-Dichlorierung von Biphenyl sollten bestimmte Zeolithe aufgrund ihrer formselektiven<sup>[5]</sup> Eigenschaften als Katalysatoren besonders geeignet sein. Einige Zeolithtypen verschieben bei der Chlorierung von substituierten Benzolen wie Toluol und Chlorbenzol mit unterschiedlichen Chlorierungsmitteln das Isomerenverhältnis gegenüber dem der Fe-Katalyse mehr<sup>[6]</sup> oder weniger deutlich<sup>[7]</sup> zugunsten der *p*-Substitution. Insbesondere gilt dies für den Zeolith L (Strukturtyp LTL)<sup>[8]</sup>. Zeolithkatalysierte Chlorierungen von **1** waren bisher nicht beschrieben.

In der Schmelze durchgeführte Chlorierungen von **1** zeigten mit sauren sowie mit metallausgetauschten Zeolithen unterschiedlicher Struktur und Porenweite (Auswahl in Tabelle 1) bei Umsätzen um 100 % bezogen auf **1** eine höhere *p*-Selektivität als FeCl<sub>3</sub> oder saure Schichtsilicate (z. B. Tonsil K 10\*). Selektivitäten über 60 % bezüglich **3** erzielten wir mit Zeolith L. Dabei spielt die Art des Kations eine entscheidende Rolle, wie der Vergleich von K-L mit H-L zeigt (Tabelle 1)<sup>[9]</sup>.

Aus den Ergebnissen der Chlorierungen von **1** in Gegenwart von Zeolithen unterschiedlicher Strukturen, vor allem von Zeolith L mit verschiedenen Kationen, kann man schließen, daß bei der zeolithkatalysierten Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe ein neuer Selektivitätstypus vorliegt. Die Vorstellung zur geometriebezogenen „Form-

- [1] G. Hesse, R. Hagel, *Chromatographia* 6 (1973) 277-280.
- [2] A. Mannschreck, H. Koller, R. Wernicke, *Kontakte (Darmstadt)* 1985, 40-48.
- [3] E. Francotte, R. M. Wolf, *Chirality* 3 (1991) 43-55.
- [4] Überblick: Y. Okamoto, R. Aburatani, *Polym. News* 14 (1989) 295-301.
- [5] Überblick: W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* 89 (1989) 347-362.
- [6] Überblick: G. Blaschke, *Chromatogr. Sci.* 40 (1988) 179-198.
- [7] a) G. Blaschke, A. Schwanghart, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1967-1975; b) Vertrieb als analytische HPLC-Phase unter Chiraspher\* durch E. Merck, Darmstadt.
- [8] U. Schwartz, R. Grosser, K. E. Piejko, B. Bömer, D. Arlt, EP-B 218089 (1987), Bayer AG.
- [9] G. Blaschke, W. Bröker, W. Fraenkel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 808-810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 830-831.
- [10] B. Bömer, R. Grosser, U. Schwartz, D. Arlt, K. E. Piejko, EP-B 282770 (1988), Bayer AG.
- [11] a) D. Seebach, S. G. Müller, U. Gysel, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1303-1318; b) U. Gerlach, T. Haubenreich, S. Hünig, N. Klaunder, *Liebigs Ann. Chem.* 1989, 103-104; c) A. Hallberg, R. Isaksson, A. R. Martin, J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4387-4392.
- [12] O. Wallach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 276 (1893), 296-327.
- [13] Herstellungsbeispiele: W. Lange, B. Bömer, R. Grosser, D. Arlt, EP-A 379917 (1990), Bayer AG.
- [14] Geeignet sind z. B. LiChrosorb\*-DIOL 5 µm von E. Merck, Darmstadt, und Nucleosil\*-OH 5 µm von Macherey und Nagel, Düren. Arbeitsvorschrift siehe beispielsweise [9, 13].
- [15] H. Engelhardt, H. Löw, W. Eberhardt, M. Mauß, *Chromatographia* 27 (1989) 535-543.
- [16] Wir danken den Herren Prof. Dr. H. Engelhardt, Dr. H. Löw und Dipl.-Chem. W. Götzinger, Universität Saarbrücken, für Diskussionen und die Überlassung von Vinylsilica.
- [17] Herstellung von Vinylsilica: 10 g bei 120 °C im Hochvakuum getrocknetes Kieselgel (Si 100, 5 µm) suspendierte man in 100 mL Toluol, versetzte mit 7 g Trichlorvinylsilan und erhitzte zum Siedepunkt. Nach Zugabe von 12,4 g Triethylamin in 30 mL Toluol rührte man 16 h bei 110 °C. Nach dem Waschen mit Toluol, Methanol und Dichlormethan trocknete man das Vinylsilica bei 70 °C im Hochvakuum. Ausbeute: 10,6 g; C,H-Analyse: 3 % C, 0,8 % H. Herstellung der CSP: 3 g Monomer, 3 g Vinylsilica und 60 mg AIBN wurden mit 15 mL Chloroform unter Stickstoff 2 h bei 65 °C gerührt. Man saugte ab, wusch sukzessive mit Chloroform, Dimethylformamid und 2-Propanol und trocknete bei 25 °C im Hochvakuum. Ausbeute: 3,1-3,2 g. Polymerbelegung: 10-15 %.

[\*] Dr. A. Botta, Dr. H.-J. Buysch  
Bayer AG, ZF-FGF, R 79  
W-4150 Krefeld 11  
Dr. L. Puppe  
Bayer AG, PK-F, R 20  
W-5090 Leverkusen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Tabelle 1. Produktverteilung [Gew.-%] bei der Chlorierung von **1** in der Schmelze, 100 % Cl<sub>2</sub>.

Katalysator	1	5	2	4	6	3	Rest	Σ 2 + 3
2g FeCl <sub>3</sub>	1.0	15.4	6.4	13.2	23.7	9.1	31.2	15.5
Tonsil K 10* [a]	0.1	18.1	4.0	7.4	31.8	26.5	12.1	30.5
Na-Zeolith X	-	11.8	0.6	8.3	34.9	34.0	10.4	34.6
K-Zeolith Ω	-	16.5	1.2	3.2	25.5	47.0	6.6	48.2
K,Na-Zeolith T [b]	-	10.1	0.2	5.8	39.6	33.5	10.8	33.7
H-Mordenit	-	13.4	3.1	2.4	27.6	45.0	8.5	48.1
H-Zeolith L	-	7.5	2.9	6.5	25.4	45.8	11.9	48.7
Na, K-Zeolith L	-	12.2	8.8	1.1	12.6	60.3	5.0	69.1
K-Zeolith L	-	5.0	2.7	2.2	16.8	66.5	6.8	69.2
K-Zeolith L + ClCH <sub>2</sub> COOH [c]	2.1	2.7	0.4	8.1	83.7	3.0		86.4

[a] Katalysator der Südchemie AG, München. [b] Mischgitter. [c] 13 % bezogen auf K-Zeolith L.

selektivität<sup>[15]</sup> in Zeolithen läßt sich hier nicht anwenden (unterschiedliches Verhalten von Zeolithen ähnlicher Porenweite, aber verschiedenen Typs). Für die Aktivierung des Cl<sub>2</sub>-Moleküls sowie die Ausrichtung der aromatischen Ringe im Zeolithkanal scheinen vielmehr Ionenradius, Ladung und räumliche Anordnung der Kationen mit ihren Kraftfeldern entscheidend zu sein und letztendlich die Substitutionslenkung zu bestimmen.

Eine Verbesserung der 4,4'-Selektivität bei der Schmelzchlorierung von **1** mit K-Zeolith L durch Einsatz von Cokatalysatoren gelang trotz vieler Versuche reproduzierbar nur mit Carbonsäurederivaten<sup>[6b,9]</sup>, speziell mit Chloressigsäure auf über 80 % (siehe Tabelle 1).

Zur Untersuchung der Chlorierung bei niedrigeren Temperaturen mußten Lösungsmittel für **1** verwendet werden. In Dichlormethan (20–40 °C) mit K-Zeolith L als Katalysator wurden dabei erstmals Selektivitäten bezüglich **3** von über 90 % erzielt<sup>[10–12]</sup>. Dies gilt nicht für andere inerte Lösungsmittel; selbst Dichlormethan so verwandte wie Tri- und Tetrachlormethan oder -ethan senken Umsatz und 4,4'-Selektivität unter die Werte der Schmelzchlorierung ab (Tabelle 2).

Tabelle 2. Produktverteilung [Gew.-%] bei der Chlorierung von **1** in Lösung, K-Zeolith L, 20 °C, 100 % Cl<sub>2</sub>.

Lösungsmittel	1	5	2	6	3	Rest	Σ 2 + 3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	1.9	3.0	4.9	89.0	1.2	92.0
CHCl <sub>3</sub>	0.3	16.6	26.8	9.7	37.0	9.6	63.8
CCl <sub>4</sub>	-	10.0	5.7	14.7	66.5	4.1	72.4
CH <sub>3</sub> COOH [a]	2.7	28.9	31.9	8.8	13.0	14.7	44.9
Nitrobenzol [a]	-	18.1	19.2	4.4	29.5	28.8	48.6
1,2-Dichlorpropan	0.7	10.1	35.9	5.4	39.7	8.9	75.6
1,1,1-Trichlorethan	29.8	10.2	33.0	1.0	2.9	23.1	35.9

[a] 40 °C.

Offenbar wirkt Dichlormethan bei der Chlorierung von **1** nicht nur als Verdünnungsmittel. Noch nicht abgeschlossene Untersuchungen lassen vermuten, daß die Aktivierung der Reaktanten sowie Diffusions- und Transportvorgänge in den Zeolithkanälen<sup>[13]</sup> – das Zielprodukt **3** ist in Dichlormethan schwer löslich – in einer günstigen Weise beeinflusst werden. Dieser aktivitäts- und selektivitätssteigernde Einfluß von Dichlormethan findet sich nur bei L-Zeolithen. Weitere Hinweise auf den günstigen Einfluß von Dichlormethan speziell auf L-Zeolithe zeigt Tabelle 3.

Während H-Zeolith L ebenso wie in der Schmelzchlorierung unselektiv wirkt<sup>[14]</sup>, zeigen insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetall-ausgetauschten L-Typen eine hervorragende *p*-Selektivität, die am deutlichsten in der Aufsummierung der 4-Mono- und der 4,4'-Dichlorselektivitäten wird

(siehe letzte Spalten der Tabellen 1–3). Unterschiede in der Aktivität (Cl<sub>2</sub>-Umsatzdefizite) werden durch ca. 10 % Chlorüberschuß ausgeglichen, beispielsweise bei Li-, Na- K- und Ag-L, nicht dagegen bei H-, Ca- und Zn-L (Tabelle 3). Opti-

Tabelle 3. Produktverteilung [Gew.-%] bei der Chlorierung von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Gegenwart verschiedener L-Zeolithe, 40 °C.

Zeolith	% Cl <sub>2</sub>	1	5	2	6	3	Rest	Σ 2 + 3
H-L	100	-	29.3	23.1	17.2	22.0	8.4	45.1
H-L	110	-	27.1	18.4	20.0	25.2	9.3	43.7
Li-L	100	-	1.4	5.6	1.5	91.0	0.5	96.6
Li-L	110	-	0.3		2.7	96.7	0.3	96.7
Na-L	100	-	1.7	0.5	3.0	93.9	0.9	94.4
Na-L	110	-	0.2	0.2	4.7	94.4	0.5	94.6
K-L	100	-	1.6	7.2	1.7	89.0	0.5	96.2
K-L	110	-	1.0	-	2.4	96.4	0.2	96.4
Rb-L	100	-	1.8	18.4	1.8	76.8	1.2	95.2
Cs-L	100	0.1	4.2	22.1	3.2	66.6	3.8	88.8
Mg-L [a]	100	-	7.6	3.4	14.0	73.2	1.8	76.6
Ca-L	100	-	2.5	17.4	2.6	75.3	2.3	92.7
Ca-L	110	-	2.4	12.7	3.0	79.7	2.2	92.4
Sr-L	100	-	2.4	11.9	2.7	81.9	1.1	93.8
Sr-L	110	-	1.8	3.4	2.8	91.0	1.0	94.4
Ba-L	100	0.3	3.3	13.7	3.0	78.9	0.8	92.6
Zn-L	100	0.2	20.4	21.0	14.3	37.4	6.7	58.4
Zn-L	110	-	19.7	17.0	15.6	40.5	7.2	57.5
La-L	100	-	4.5	17.0	0.2	74.4	3.9	91.4
Ce-L	100	0.3	17.1	30.1	11.3	34.1	7.1	64.2
Ag-L	100	-	2.4	11.9	2.2	83.1	0.4	95.0
Ag-L	110	-	1.5	0.5	3.2	94.2	0.6	94.7
Pb-L	100	-	1.9	6.2	2.7	88.5	0.7	94.7

[a] 20 °C.

male *p*-Selektivitäten erhält man demnach mit L-Zeolithen, die Kationen mit einem Ionenradius um 0.13 nm<sup>[15]</sup> enthalten. Dies gilt etwa für K, Rb, Sr, Ba und La, aber auch für Ag und Pb. Die hohe *p*-Selektivität bei der Chlorierung von **1** in Gegenwart von Li- oder Na-L (Ionenradius 0.068 bzw. 0.097 nm<sup>[15]</sup>) folgt dieser Regel allerdings nicht.

### Experimentelles

**Schmelzverfahren:** In einer Rührapparatur wird **1** (77.1 g, 0.5 mol) unter N<sub>2</sub> aufgeschmolzen und pulverförmiger Katalysator (15 g) [16] sowie gegebenenfalls Cokatalysator zugefügt. Anschließend leitet man beginnend bei 80 °C bis zu einer Temperatur von 140 °C innerhalb 6 h Cl<sub>2</sub> (70.9 g, 1 mol) ein und rührt noch 30 min unter Durchleiten von N<sub>2</sub> nach [17].

**Lösungsverfahren:** In der Lösung von **1** (77.1 g, 0.5 mol) in Dichlormethan (160 mL) suspendiert man 15 g pulverförmigen Katalysator [16] und leitet unter Rühren innerhalb 6 h bei 20 oder 40 °C Cl<sub>2</sub> (70.9 g, 1 mol oder 78.0 g, 1.1 mol) ein. Dabei scheidet sich allmählich **3** als zusätzlicher Feststoff ab. Man rührt noch 15 min unter N<sub>2</sub>-Durchleitung nach [17].

Eingegangen am 12. Juni 1991 [Z 4699]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

2, 2051-62-9; 3, 2050-68-2; 4, 13029-08-8; 5, 2051-60-7; 6, 34883-43-7; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75-09-2; ClCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, 79-11-8.

- [1] *Ullmanns Encycl. Tech. Chem.* 4. Aufl. 1972–1984, Band 9, S. 515–517.
- [2] a) H. W. Hill, J. T. Edmonds, US-Pat. 3 396 110 (1968), Phillips Petroleum Co. (*Chem. Abstr.* 69 (1968) 60 564 w); b) S. Jinbo, M. Ito, K. Otomo, H. Hiraide, JP-B 61 231 030 (1986), Hodogaya Chem. Co., Ltd. (*Chem. Abstr.* 106 (1987) 177 103 u).
- [3] A. B. Goel, *Inorg. Chim. Acta* 84 (1984) L 25–L 27.
- [4] M. Uchiyama, T. Suzuki, Y. Yamazaki, *Chem. Lett.* 1983, 1165–1166.
- [5] S. M. Csicsery, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 841–856.
- [6] a) Y. Higuchi, T. Suzuki, EP-B 112 722 (1984), Ihara Chem. Ind. Co., Ltd. (*Chem. Abstr.* 101 (1984) 230 115 z); b) T. Suzuki, C. Komatsu, EP-B 154 236 (1985), Ihara Chem. Ind. Co., Ltd. (*Chem. Abstr.* 104 (1986) 148 465 s); c) K. Smith, M. Butters, *Synthesis* 1985, 1157–1158; d) T. Miyake, K. Sekizawa, T. Hironaka, M. Nakano, S. Fujii, Y. Tsutsumi, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Amsterdam)* 28 (1986) 747–754; e) K. Sekizawa, T. Miyake, M. Nakano, T. Hironaka, S. Fujii, M. Kikuchi, *ibid.* 44 (1989) 203–210.

- [7] L. Delaude, P. Laszlo, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5260–5269.  
 [8] R. M. Barrer, H. Villiger, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 352.  
 [9] A. Botta, H.-J. Buysch, L. Puppe, EP-B 334097 (1989), Bayer AG (*Chem. Abstr.* 112 (1990) 138722z).  
 [10] A. Botta, H.-J. Buysch, L. Puppe, EP-B 423479 (1991), Bayer AG.  
 [11] Analog konnte auch *p*-Terphenyl (im Gegensatz zu den *o*- und *m*-Isomeren) in 97 % Selektivität zu 4,4'-Dichlor-*p*-terphenyl umgesetzt werden.  
 [12] Der Katalysator ist nach mehrfachem Einsatz ohne Aktivitätsminderung röntgenographisch unverändert.  
 [13] Die Annahme, daß die Katalyse tatsächlich im Innern des Zeoliths abläuft, wird dadurch erhärtet, daß auch ein an der äußeren Oberfläche trimethylsilylierter K-Zeolith L unvermindert Aktivität und Selektivität (96 %) aufweist.  
 [14] Dies ist in Einklang mit Befunden aus der Chlorierung in Gegenwart von Zeolithen der Y-Reihe, bei denen sich die mit höherer Acidität als nicht *p*-selektiv erwiesenen [6d e, 7].  
 [15] K.-H. Hellwege (Hrsg.): *Landolt-Börnstein, Band 1, 4. Teil, 6. Aufl.*, Springer, Berlin 1955, S. 523–525.  
 [16] Die Zeolithe wurden jeweils vor ihrer Verwendung 3 h bei 400 °C calciniert (Muffelofen).  
 [17] Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben bestimmt.

## Salzfreie Synthese von Azo- und Hydrazonfarbstoffen unter CO<sub>2</sub>-Druck

Von Roderich Raue\*, Alfred Brack und Karl H. Lange

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir stellen hier ein neues Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen vor, bei dem die zur Diazotierung notwendige salpetrige Säure aus ihren Salzen oder Estern mit CO<sub>2</sub> bei einem Druck von 5 bis 65 bar freigesetzt wird. Die Menge der bei den bisherigen Herstellungsverfahren als Nebenprodukte anfallenden anorganischen und organischen Salze wird bei dieser Arbeitsweise erheblich vermindert. Dies ist unter ökologischen Gesichtspunkten von großer Bedeutung.

Azofarbstoffe können in einem zweistufigen oder einem einstufigen Verfahren hergestellt werden. Im ersten Fall wird in wäßrig-saurer Lösung mit Natriumnitrit **1** ein Diazoniumsalz gebildet, das anschließend mit der Kupplungskomponente zur Reaktion gebracht wird<sup>[1]</sup>. Im zweiten Fall wird durch Diazotierung in Gegenwart der Kupplungskomponente direkt das gewünschte Produkt erhalten<sup>[2]</sup>. Als Nucleophile können dabei neben Arenen auch methylenaktive Verbindungen eingesetzt werden<sup>[3,4]</sup>.

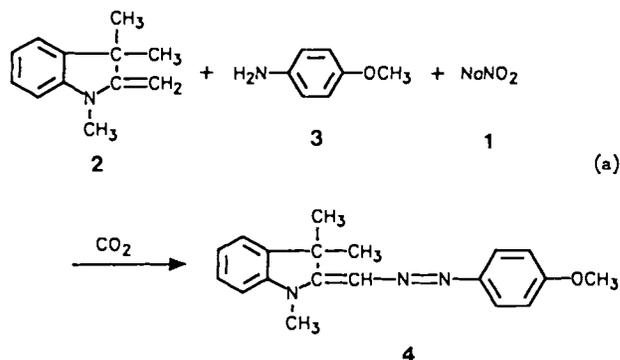
Ein Nachteil beider Verfahren sind die als Nebenprodukt anfallenden großen Mengen Salz aus der Neutralisation der verwendeten Säure. Erwünscht ist deshalb ein Verfahren, das die Bildung dieser Nebenprodukte vermeidet.

CO<sub>2</sub> ist ein inertes, gasförmiges Säureanhydrid, das sich mühelos durch Änderung von Druck oder Temperatur aus dem Hydratationsgleichgewicht entfernen läßt. Unter Atmosphärendruck reagiert eine wäßrige Lösung von Kohlendioxid nur schwach sauer. Erwartungsgemäß führte deshalb das Einleiten eines kräftigen CO<sub>2</sub>-Gasstromes in eine Mischung aus aromatischem Amin, Kupplungskomponente und wäßriger Natriumnitritlösung auch nicht in Spuren zur Bildung einer Azoverbindung.

Das uns bekannte Erscheinungsbild der Kohlensäure wird durch das scheinbare erste Dissoziationsgleichgewicht beschrieben, dessen *pK* 6.46 beträgt. Dieser *pK*-Wert setzt sich additiv aus dem des vorgelagerten Hydratationsgleichge-

wichts von CO<sub>2</sub> (*pK* = 3.16) und dem der wahren ersten Dissoziationsstufe der Kohlensäure (*pK*<sub>1</sub> = 3.3) zusammen<sup>[5]</sup>. Dieses vorgelagerte Hydratationsgleichgewicht sollte sich durch Anwendung von Druck in der Weise verschieben lassen, daß die wahre erste Dissoziationsstufe der Kohlensäure zur Diazotierung genutzt werden kann.

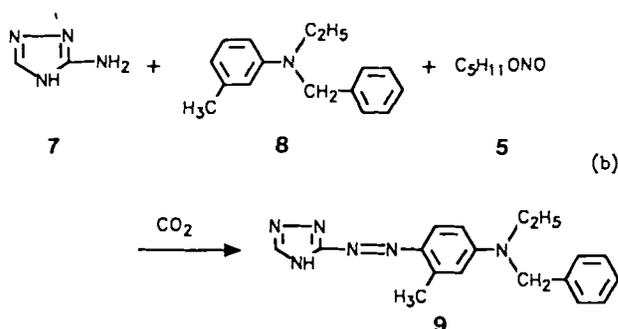
Zunächst wurde die einstufige Synthese des Hydrazonfarbstoffvorläufers **4** gemäß Gleichung (a) untersucht. Bei einem



Druck von 5 bar fand bereits eine merkliche Umsetzung statt, bei 30 bar betrug die Ausbeute über 80 %, und bei 50 bar war eine vollständige Umsetzung erreicht. Ausbeute und Produktreinheit lassen sich verbessern, wenn man Wasser/Methanol-Mischungen als Lösungsmittel verwendet, denn Methanol hat nicht nur ein höheres Lösungsvermögen für Amine und Kupplungskomponenten, sondern auch für CO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>.

Da der Farbstoff nahezu salzfrei als Farbbase **4** erhalten wird, kann die Methylierung zum *N*-Alkyl-*N*-arylhydrazonfarbstoff unmittelbar angeschlossen werden. Anstelle von Natriumnitrit können auch Ester der salpetrigen Säure, beispielsweise Isoamylnitrit **5** oder Methylnitrit **6** verwendet werden, um die Bildung von Salzen völlig auszuschließen<sup>[7]</sup>.

Nach diesem Verfahren wurde eine große Zahl von Azofarbstoffen hergestellt. Von besonderem Interesse ist, daß bei diesem einstufigen Verfahren die Diazotierung und Kupplung heterocyclischer Amine mit tertiären aromatischen Aminen in quantitativer Ausbeute gelingt, denn normalerweise lassen sich heterocyclische Amine nur in konzentrierten Säuren mit Nitrosylschwefelsäure diazotieren. Nach unserem Verfahren erhält man beispielsweise aus 3-Amino-1,2,4-triazol **7**, *N*-Benzyl-*N*-ethyl-3-methylanilin **8** und Isoamylnitrit **5** in einer Methanol/Wasser-Mischung unter einem CO<sub>2</sub>-Druck von 53.5 bar quantitativ den Azofarbstoff **9**<sup>[7]</sup> [Gl. (b)].



### Experimentelles

2,3-Dihydro-1,2,3-trimethylindol-2-ylidenmethanazo(4'-methoxybenzol) **4**: 173 g (1 mol) 2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylenindol **2**, 123 g (1 mol) 4-Methoxyanilin **3** und eine Lösung von 73 g (1.06 mol) Natriumnitrit **1** in 300 mL Wasser werden in einem Druckgefäß vorgelegt und CO<sub>2</sub> bis zu einem

[\*] Dr. R. Raue  
 B.-von-Suttnerstraße 48, W-5090 Leverkusen 1  
 Dr. A. Brack, Dr. K. H. Lange  
 Farbenforschung 1  
 Bayer AG  
 W-5090 Leverkusen