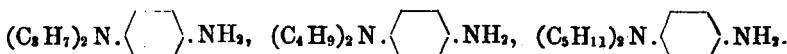


**176. P. Karrer: Über den Mechanismus
der Kupplung von Diazoniumsalzen mit Aminen, Phenolen
und Phenoläthern.**

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. August 1915.)

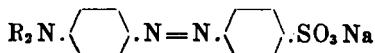
Im Verlauf anderer Untersuchungen, die auf Veranlassung von Exz. Ehrlich vorgenommen wurden, benötigte ich Dipropyl-, Di-butyl- und Di-(iso-)amyl-*p*-phenylen diamin:



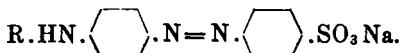
Das Dipropyl-*p*-phenylen diamin läßt sich aus dem Dipropylanilin über das Nitrosoderivat nach denselben Methoden darstellen, die bei der Synthese des Dimethyl- oder Diäthyl-*p*-phenylen diamins Anwendung finden. Dieser Weg bietet deshalb keinen Anlaß zu näheren Ausführungen.

Als ich dann aber die gleichen Methoden auf das Dibutyl- und das Di-(iso-)amylanilin anwenden wollte, zeigte sich, daß sich beide Verbindungen nicht mehr nitrosieren lassen. Dagegen beobachtete ich, daß sie, besonders leicht in Eisessiglösung, mit Diazoniumsalzen kuppeln. Ich hoffte daher, durch Reduktion der Azofarbstoffe zu dem gewünschten Dibutyl-*p*-phenylen diamin und Di-(iso-)amyl-*p*-phenylen diamin zu gelangen.

Als Azokomponente bei der Kupplung diente Diazosulfanilsäure, weil sich die dabei entstehenden Azofarbstoffe über die prachtvoll krystallisierenden Natriumsalze besonders leicht rein gewinnen ließen. Da stellte sich dann aber zu meiner Überraschung heraus, daß in ihnen nicht die Dibutyl-, resp. Di-(iso-)amylamino-azobenzolsulfonsäuren:



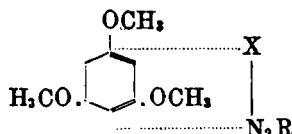
vorlagen, sondern die mono-alkylierten Verbindungen der Formeln:



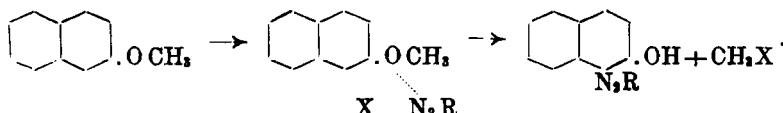
Daraus geht hervor, daß bei der Kupplung von Dibutyl- resp. Di-(iso-)amyl-anilin jeweilen ein Alkylrest herausgeworfen wurde. So viel ich übersehen kann, sind das die ersten bekannt gewordenen Beispiele, wo bei der Kupplung eines teritiären Amins mit einem Diazoniumsalz ein Alkylrest eli-

miniert wird. Dieser Befund scheint mir für die Theorie der Azo-Kupplung einige neue Gesichtspunkte zu schaffen.

Kurt H. Meyer hat nach der außerordentlich wichtigen Entdeckung der Kupplungsfähigkeit von Phenoläthern mit Diazoverbindungen die Theorie aufgestellt¹⁾), nach der, zum mindesten bei den Phenoläthern, die Kupplung so verlaufen soll, daß sich das Diazoniumsalz zuerst an die »konjugierte« Doppelbindung des Benzolkerns anlagert:



Bald darauf²⁾ haben Auwers und Michaelis beobachtet, daß beim Kuppeln von Phenoläthern mit Diazoniumsalzen manchmal der Alkylrest der Alkoxygruppe abgespalten wird, so daß man nicht die Phenoläther, sondern die freien Phenol-Azofarbstoffe erhält. Auwers zog deshalb in Betracht, daß sich das Diazoniumsalz in diesen Fällen primär an die Alkoxygruppe anlagert gemäß den folgenden Formeln:



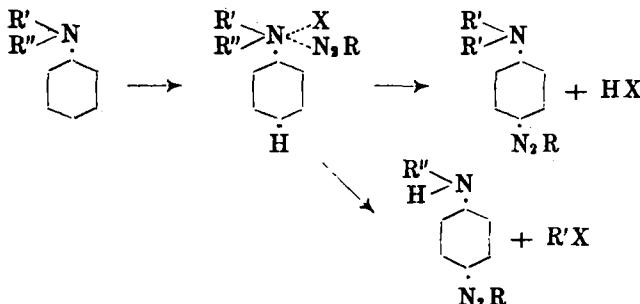
Kurt H. Meyer konnte sich dieser Ansicht jedoch nicht anschließen³⁾ und zwar aus dem Grunde, weil dabei unter Abspaltung von CH₃X Phenol-Azofarbstoffe entstehen müssen und Phenoläther-Farbstoffe sich angeblich nicht sollten bilden können. Da Meyer in verschiedenen Fällen Gemische von Phenoläther- und Phenol-Azofarbstoff erhielt, so glaubte er darin einen Widerspruch mit der Theorie von Auwers erblicken zu müssen.

Ich glaube, daß das Verhalten des Dibutyl- und Di-(iso-)amylanilins gegenüber Diazoniumsalzen uns in der Betrachtung über den Mechanismus der Diazokupplung einen Schritt weiter führt. Darnach lagert sich das Diazoniumsalz, zum mindesten vorläufig bei tertiären Aminen, nicht an die konjugierte Doppelbindung des Benzolkerns an, sondern an die Aminogruppe unter Bildung einer »Ammonium-

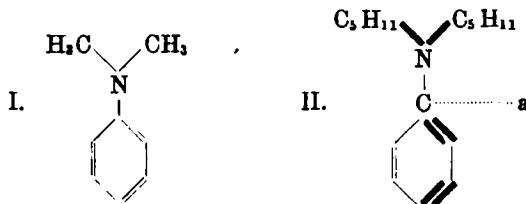
¹⁾ A. 398, 76. B. 47, 1742 [1914].

²⁾ B. 47, 1286 [1914]. ³⁾ B. 47, 1743 [1914].

salz- α -artigen Verbindung. Dann tritt Umlagerung ein unter Bildung des Farbstoffes:



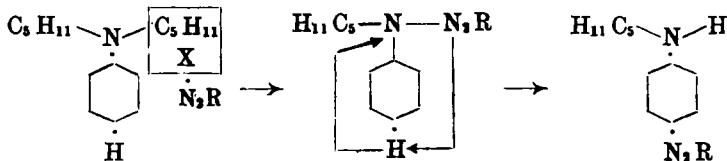
Betrachten wir einmal die Kupplungsfähigkeit des Dimethyl- und Di-(iso-)amylanilins rein valenzchemisch:



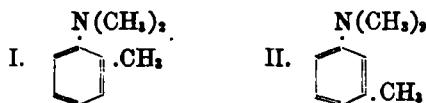
Beim Diamylanilin werden die beiden schweren Amylreste viel mehr von der Stickstoffaffinität absorbieren als die kleinen Methylgruppen in Verbindung I. (Die großen Affinitätsbeträge sind in den Figuren durch dicke Valenzstriche dargestellt.) Deshalb bleibt im Diamylanilin für die Bindung des Stickstoffatoms an den Benzolkern weniger Affinität übrig. Dann muß aber das Kohlenstoffatom a einen Affinitätsüberschuß aufweisen, d. h. die Doppelbindung bei a und damit auch die konjugierte Doppelbindung muß stärker ungesättigt sein als beim Dimethylanilin (I.). Es ist klar, daß damit diese Doppelbindung auch stärker zu Additionsreaktionen befähigt sein sollte, also auch Diazoniumsalze leichter addieren müßte, wenn die Theorie von Kurt H. Meyer richtig wäre. Tatsächlich kuppelt das Diamylanilin aber nicht nur nicht besser als Dimethylanilin, sondern überhaupt nicht mehr, erst wenn ein Amylrest herausgeworfen ist, tritt Azofarbstoffbildung ein.

Nimmt man dagegen an, die Kupplung beginne mit einer primären Addition der Diazovertbindung an den Stickstoff, so ist alles leicht verständlich. Je größer die Alkylreste sind, je mehr Stickstoffaffinität sie für sich beanspruchen und je weniger darum für Addi-

tionen übrigbleibt, um so schlechter tritt die Kupplung ein. Ist der Alkylrest zu groß (Butyl, Amyl), so bleibt die Addition des Diazoniumsalzes überhaupt aus, resp. sie tritt erst ein, wenn das Hindernis beseitigt, ein Amylrest herausgeworfen und für den Diazorest Platz gemacht ist.



Es gibt noch andere Tatsachen, die mit der Theorie von Kurt H. Meyer nicht in Einklang zu bringen sind. Von den beiden Verbindungen:



kuppelt die erste bekanntlich im allgemeinen nicht¹⁾), die zweite aber sehr leicht. Es wäre nun nicht einzusehen, warum die Doppelbindung im Dimethyl-*o*-toluidin die Diazoverbindung schlechter addieren sollte als diejenige im Dimethyl-*m*-toluidin, wenn die Addition wirklich dort erfolgen würde. Meine Erklärung von der primären Addition des Diazoniumsalzes an das Stickstoffatom steht aber mit den Tatsachen wieder bestens im Einklang, indem die *ortho*-ständige CH₃-Gruppe eine sterische Hinderung bildet, genau gleich wie sie (oder auch andere Substituenten) die Alkylierung verzögert und unter Umständen sogar verhindern kann. Überhaupt scheinen Alkylierung und Anlagerung von Diazoniumsalzen, »Diazotylierung«, zwei ganz analoge Prozesse zu sein. Das DiAmyylanilin z. B. lässt sich nicht nur nicht diazotylieren, sondern auch nicht weiter alkylieren, und solche analoge Beispiele könnten noch viele aufgezählt werden.

So lässt sich z. B. das Äthyl-(iso-)amyylanilin nach A. W. v. Hofmann²⁾ ohne weiteres alkylieren; ich habe festgestellt, daß das Methyl-isoamyl-anilin mit Diazoniumsalzen entsprechend normal, ohne Abspaltung eines Alkylrestes kuppelt.

¹⁾ Eine Ausnahme vergl. E. Bamberger, B. 28, 843 u. 1891 [1895]. Gnehm und Blumer, A. 304, 89.

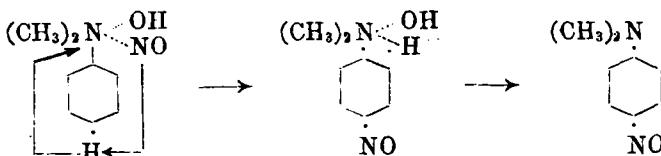
²⁾ A. 79, 13.

Auch die bekannte Tatsache, daß Acylamine sich weder methylieren, noch mit Diazoverbindungen kuppeln lassen, gehört in dieses Kapitel.

Noch zwei verwandte Verbindungen seien gegenübergestellt:



Das *o*-Chlor-dimethylanilin kuppelt wieder nicht, dagegen das *m*-Chlor-dimethylanilin normal. Das *o*-Chlor-dimethylanilin läßt sich aber auch nicht nitrosieren, wohl aber wiederum Verbindung II. Ich nehme darum an, daß auch bei der Nitrosierung zuerst eine Addition der salpetrigen Säure an das Stickstoffatom erfolgt und erst nachher Wanderung der NO-Gruppe eintritt¹⁾:



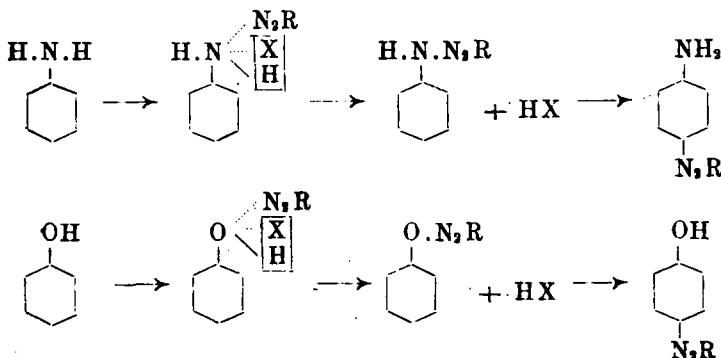
Nachdem ich so glaube gezeigt zu haben, daß alle experimentellen Tatsachen dafür sprechen, daß sich bei tertiären Aminen das Diazoniumsalz zuerst an das Stickstoffatom anlagert unter Bildung von ammoniumartigen Verbindungen, so ist die Frage noch zu diskutieren, ob das nur bei tertiären Aminen der Fall ist, oder auch in analoger Weise für primäre Amine, Phenole und Phenoläther gilt. Es scheint mir sehr unwahrscheinlich, daß die Kupplung einmal so, das andere Mal anders verlaufen soll, sondern ich ziehe es vor, auch für Amine, Phenole und Phenoläther ähnliche primäre Additionsreaktionen anzunehmen. Dadurch ergibt sich auch eine ungezwungene Erklärung dafür, daß bei Aminen zuerst Diazoaminoverbindungen entstehen und bei Phenolen manchmal die Dimrothschen Zwischenprodukte²⁾ der Formel:



isoliert werden können:

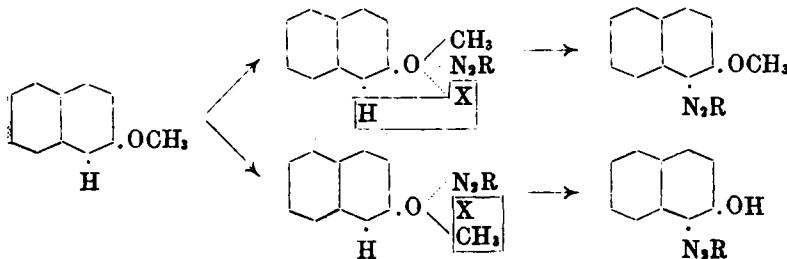
¹⁾ E. Bamberger hat bekanntlich schon vor Jahren angenommen, daß bei der Nitrierung, Sulfurierung usw. ähnliche primäre Additionsverbindungen an die Aminogruppe entstehen.

²⁾ B. 40, 2404, 4460 [1907]; 41, 4012 [1908].



Die Anlagerungsverbindungen der Diazoniumsalze an die Phenole sind als oxoniumartige Körper aufzufassen.

Es bleiben noch die Phenoläther. Da muß ich vor allem bemerken, daß ich mich der Ansicht von Kurt H. Meyer nicht anschließen kann, wonach im Falle solcher Anlagerungsverbindungen unter Abspaltung des Alkylrestes Phenol-Azofarbstoffe entstehen müssen. Es ist meiner Meinung nach nicht einzusehen, warum die Reaktion so verlaufen muß, je nach den im Molekül herrschenden Affinitätsverhältnissen wird der negative Rest des Diazoniumsalzes sicher ebenso gut mit einem Wasserstoffatom zusammen austreten können:

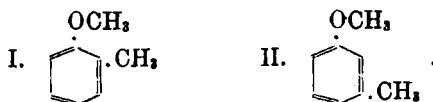


Vielleicht wird sich herausstellen, daß u. a. mit der Größe des Alkyls im Alkoxyrest auch die Abspaltbarkeit des Alkyls wächst, wie wir es für die tertiären Amine gezeigt haben.

Mit Recht heben Auwiers und Michaelis hervor¹⁾, daß zwischen der Kupplungsfähigkeit von Phenolen und Phenoläthern ein großer Unterschied in quantitativer Hinsicht besteht. Dieser wird bei Annahme primärer Addition an den Sauerstoff ohne weiteres verständlich. Denn der schwerer beladene Sauerstoff der Alkoxygruppe wird weniger Restaffinität übrig haben als der Sauerstoff der Hydroxylgruppe.

¹⁾ B. 47, 1286 [1914].

Ich muß auch hier wieder wie bei den tertiären Aminen zwei Verbindungen einander gegenüberstellen:



Von diesen zwei Substanzen kuppelt der *o*-Kresolmethyläther I. nach Auwers und Michaelis unter keinen Umständen, wohl aber der *m*-Kresolmethyläther. Daß diese Erscheinung durch die Theorie von Meyer wieder nicht erklärt wird, liegt auf der Hand; es gilt hier dasselbe, was ich oben beim Vergleich von *o*- und *m*-Dimethyltoluidin ausgeführt habe; die *ortho*-ständige Methylgruppe bildet eine sterische Hinderung¹⁾.

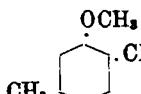
Zusammenfassend möchte ich deshalb als wahrscheinlichste Hypothese über den Mechanismus der Diazokupplung wiederholen:

Bei der Kupplung eines Diazoniumsalzes mit einem primären, sekundären, tertiären Amin, einem Phenol oder Phenoläther addiert sich das Diazoniumsalz primär an den Stickstoff resp. Sauerstoff unter Bildung ammonium- resp. oxoniumartiger Zwischenkörper; dann erst tritt Umlagerung zum Azofarbstoff ein. Ist der Stickstoff oder der Sauerstoff schon zu schwer belastet, verfügt er also nicht mehr über genügende Restaffinität, so muß das Hindernis erst beseitigt werden, was durch Eliminierung einer Alkylgruppe erfolgt.

Experimenteller Teil.

Dipropyl-*p*-phenyleniamin.

Nitrosodipropylanilin²⁾) wird in Wasser in der Wärme aufgelöst und soviel Hydrosulfit eingetragen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann macht man mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann setzt man $\frac{1}{2}$ Mol Schwefelsäure zu und läßt einige Zeit stehen. Das Halbsulfat krystallisiert aus. (Bei Zusatz von 1 Mol H_2SO_4 gewinnt man das neutrale Sulfat.) Es



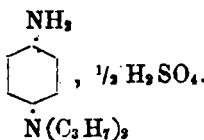
¹⁾ Daß der *p*-Xylenoläther,



schlecht, kuppelt, ist kein Gegenbeweis. Denn durch die Häufung der positiven (*meta*-ständigen!) Gruppen wird die basische Oxoniumvalenz des Sauerstoffs wieder so weit angeregt werden können, daß sie trotz der schweren Belastung des Sauerstoffs in beschränktem Maß wieder zur Addition befähigt wird.

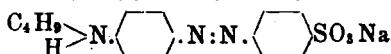
²⁾ Mandl, M. 7, 99.

läßt sich aus sehr wenig absolutem Alkohol umkristallisieren und wird so in schneeweissen, am Licht und an der Luft sich rötlich färbenden Krystallblättchen gewonnen.



0.0897 g Sbst.: 0.0500 g BaSO₄.
Ber. H₂SO₄ 20.33. Gef. H₂SO₄ 20.9.

Butylamino-azobenzol-sulfonsaures Natrium,



10 g Dibutylanilin werden in 30 ccm Eisessig gelöst und unter Turburieren bei gewöhnlicher Temperatur 10 g Diazosulfanilsäure eingesetzt. Man läßt 2 Stunden weiter röhren, nimmt nachher mit 100 ccm Wasser auf und setzt unter Eiskühlung soviel konzentrierte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert und das Natriumsalz des Azofarbstoffes ausgefallen ist. Dieses wird abgefiltert, abgepreßt und aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert.

Das butylamino-azobenzolsulfonsaure Natrium löst sich ziemlich leicht in reinem, warmem Wasser und warmem, verdünntem Alkohol. Viel schwerer löslich in kaltem Wasser und besonders kaltem, absolutem Alkohol. Die wäßrige Lösung gibt mit Salzsäure versetzt einen roten Niederschlag der freien Azofarbstoffsäure.

Zur Analyse wurde das Natriumsalz noch zweimal aus Alkohol von 96% umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

0.1300 g Sbst.: 0.2640 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.2135 g Sbst.: 8.9 ccm 1/5-n-Säure (Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl).

Ber. C 54.0, H 5.01, N 11.83.
Gef. ▶ 53.0, ▶ 5.84, ▶ 11.68.

Butyl-p-phenylenediamin, C₄H₉.HN.  .NH₂.

Diese Verbindung wird aus der Butylamino-azobenzolsulfonsäure nach derselben Vorschrift dargestellt, die unten für das Isoamyl-p-phenylenediamin gegeben ist.

Isoamylamino-azobenzol-sulfonsaures Natrium,



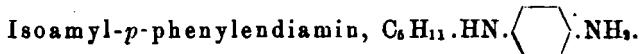
14 g Diamylanilin werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 9.5 g Diazosulfanilsäure unter starkem Turburieren versetzt. Die

Flüssigkeit nimmt allmählich rote Farbe an, die schließlich bis in tiefes Blaurot übergeht. Man turburiert 2 Stunden lang, verdünnt hierauf mit 120 ccm Wasser und fügt unter Eiskühlung soviel konzentrierte Natronlauge zu, bis die Reaktionsflüssigkeit alkalisch geworden und das gelborangefarbige Natriumsalz des Azofarbstoffes ausgefallen ist. Dieses wird abgenutscht, abgepreßt und aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert. Man erhält das isoamylamino-azobenzolsulfonsaure Natrium so in großen, blätterigen Krystallen, die leicht in heißem Wasser, etwas schwerer in kaltem Wasser und Alkohol löslich sind.

0.1620 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3249 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

Ber. C 55.20, H 5.42.

Gef. > 54.43, > 5.71.



5 g isoamyl-azobenzolsulfonsaures Natrium werden in 300 ccm heißem Wasser gelöst, durch Zufügen von festem Hydrosulfit bis zur Entfärbung reduziert, hierauf konzentrierte Natronlauge zugesetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Dabei bleibt das Isoamyl-*p*-phenylenediamin als weiße, blätterig-kristallinische Masse zurück. Der Schmelzpunkt wurde zu 31—32° bestimmt.

Zur Überführung in das Chlorhydrat wird die Base in etwa 8 ccm absolutem Alkohol gelöst und die klare Lösung mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei fällt das Dichlorhydrat in prachtvoll krystallinischen Blättern aus, die sich im Vakuumrörchen schneeweiss erhalten.

Analyse des Dichlorhydrates.

0.1738 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.1267 g H₂O.

Ber. C 52.58, H 7.96.

Gef. > 52.34, > 8.18.