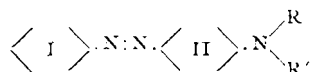


24. Karl Holzach und Alfred Simon: Über den Reaktionsverlauf beim Kuppeln von dialkylierten Anilinen.

Aus d. Laborat. d. Azofarbstoff-Abteilung d. I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 6. Januar 1942.)

Karrer hat seinerzeit bei der Kupplung von gewissen Dialkylanilinen mit Diazoniumverbindungen nicht die zu erwartenden dialkylierten Azofarbstoffe, sondern die um ein Alkyl ärmeren erhalten¹⁾. Farbstoffe vom Typus



wobei R und R' Alkyle, Oxyalkyle, Cyanalkyle, Dioxypropyle usw. sein können und der Benzolkern I NO₂, Halogen, CN, die COOR-Gruppe bzw. die COR-Gruppe usw. tragen kann, werden in großem Maße fabrikatorisch hergestellt. Sie können dienen zum Färben von Fetten, Ölen und Firnissen; viele davon sind besonders wichtig für das Färben von Acetatseide²⁾. Bei der technischen Herstellung derartiger Farbstofftypen konnte niemals eine den Beobachtungen Karrers entsprechende Feststellung gemacht werden. Neuerdings haben Hickinbottom und Lambert³⁾ sowie Philippi und Ulmer-Plenk⁴⁾ Arbeiten über den Verlauf derartiger Kupplungen veröffentlicht und kamen zum gleichen Ergebnis. Wir halten es deshalb für zweckmäßig die Ergebnisse einiger unserer Versuche, die schon vor längerer Zeit gemacht worden sind, mitzuteilen. Es wurden von uns z. B. folgende Kupplungen ausgeführt:

- 1) 4-Nitro-anilin → Di-*n*-butyl-anilin,
- 2) 2-Chlor-4-nitro-anilin → Di-*n*-butyl-anilin,
- 3) 2,4-Dinitro-anilin → Di-*n*-butyl-anilin,
- 4) 6-Brom-2,4-dinitro-anilin → Di-*n*-butyl-anilin.

Wir wollten dabei zeigen, daß auch stark negativ substituierte Diazoniumsalze zu normal verlaufenden Kupplungen führen. Wir wählten deshalb solche Diazoverbindungen, deren Kupplungsenergie vom 4-Nitro-diazobenzol bis zum 6-Brom-2,4-dinitro-diazobenzol stark zunimmt. In keinem Falle aber konnten wir die Abspaltung einer Alkylgruppe nachweisen oder gar wie Karrer einen monoalkylierten Farbstoff isolieren. Der jeweils anfallende Rohfarbstoff wurde fraktioniert kristallisiert und bis zum letzten Rest der Mutterlauge aufgearbeitet, um ein vielleicht in geringerer Menge entstandenes und leichter lösliches Produkt nicht zu übersehen. Die erhaltenen Farbstoffe kristallisieren alle sehr leicht und in prächtigen Krystallen. Das zur Kupplung verwandte Di-*n*-butylanilin war frisch destilliert und innerhalb eines Grades aufgefangen: Sdp._{0.5} 122–123°. Es hatte allerdings einen verhältnismäßig großen Vorlauf, der in einzelnen Fällen noch Mono-*n*-butyl-anilin enthalten

¹⁾ B. 48, 1398 [1915].

²⁾ Vergl. z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 625935, 657202. Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 22, 952, 958; Dtsch. Reichs-Pat. 639727, 640404, 663882. Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 23, 827, 818, 838.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1939, 1383.

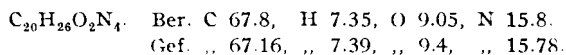
⁴⁾ B. 74, 1529 [1941].

kann, ein Umstand, aus dem sich Karrers Versuchsergebnisse und seine irreführenden Behauptungen vielleicht erklären ließen.

Beschreibung der Versuche.

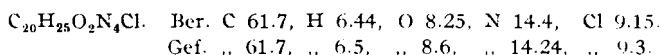
1) 4-Nitro-anilin \rightarrow Di-*n*-butyl-anilin.

27.6 g 4-Nitro-anilin werden in 150 ccm Wasser und 100 ccm konz. Salzsäure heiß gelöst und durch Zugabe von Eis auf 0—10° abgekühlt; hierzu gibt man rasch 60 ccm 23-proz. Natriumnitrit-Lösung. Nach 15 Min. wird die Diazoniumlösung filtriert und langsam zu einer Lösung von 44 g Di-*n*-butyl-anilin in 300 ccm Wasser und 80 ccm konz. Salzsäure gegeben. Die Mischung wird mit Natriumacetat schwach sauer gestellt. Der Farbstoff schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 122°.



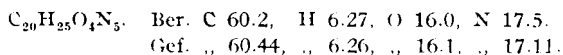
2) 2-Chlor-4-nitro-anilin \rightarrow Di-*n*-butyl-anilin.

35 g 2-Chlor-4-nitro-anilin werden mit 250 ccm Wasser und 196 ccm verd. Salzsäure ($M = 200$) verrührt, mit 400 g Eis auf 0° abgekühlt und rasch mit 60 ccm 23-proz. Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Nach 1½ Stdn. wird die filtrierte Diazoniumlösung zu einer Lösung von 44 g Di-*n*-butyl-anilin in 300 ccm Wasser und 80 ccm konz. Salzsäure gegeben und mit Natriumacetat schwach sauer gestellt. Der Farbstoff schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 85.5°.



3) 2,4-Dinitro-anilin \rightarrow Di-*n*-butyl-anilin.

36.6 g 2,4-Dinitro-anilin werden bei 15—20° in 80 g H_2SO_4 (66° Bé) eingetragen und 1 Stde. verrührt. Nach dem Abkühlen auf +5° wird mit 9.4 g Nitrosylschwefelsäure langsam diazotiert und 2 Stdn. nachgerührt. Die Diazoniumlösung tropft langsam zu einer Lösung von 44 g Di-*n*-butyl-anilin in 4000 ccm Wasser, 80 ccm konz. Salzsäure und 3000 g Eis. Der ausgeschiedene Rohfarbstoff schmilzt aus Methanol umkrystallisiert bei 110°.



4) 6-Brom-2,4-dinitro-anilin \rightarrow Di-*n*-butyl-anilin.

52.4 g 6-Brom-2,4-dinitro-anilin werden bei 25° in 80 g Schwefelsäure (66° Bé) eingetragen, 1 Stde. verrührt und bei +5° mit 9.4 g Nitrosylschwefelsäure langsam diazotiert, 3 Stdn. nachgerührt. Die erhaltene Diazoniumlösung wird allmählich zu einer Lösung von 44 g Di-*n*-butyl-anilin in 4000 ccm Wasser, 80 ccm konz. Salzsäure und 3000 g Eis bei 0° gegeben. Der Farbstoff schmilzt aus Methanol umkrystallisiert bei 122°.

