

199. Ernst Philippi und Gertrud Ulmer-Plenk: Über den Reaktionsverlauf beim Kuppeln von dialkylierten Anilinen mit diazotierter Sulfanilsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]
(Eingegangen am 20. Juni 1941.)

In einer Arbeit von Karrer¹⁾ wird behauptet, daß beim Kuppeln von Dibutyl- und Diamylanilin mit diazotierter Sulfanilsäure eine Alkylgruppe abgespalten wird, und also nicht die zu erwartenden dialkylierten, sondern monoalkylierte Azobenzol-sulfonsäuren entstehen. Karrer gründet auf diese Beobachtung eine Theorie über den Mechanismus der Kupplung von Diazoniumsalzen mit Anilinen, Phenolen und Phenoläthern. In einer neueren Arbeit von Hickinbottom und Lambert²⁾ wird aber mitgeteilt, daß bei der Kupplung von Diisoamyl-, Diisobutyl-, Di-*n*-butylanilin und auch noch in anderen Fällen keine Abspaltung von Alkylgruppen beobachtet, sondern die zu erwartenden dialkylierten Produkte erhalten wurden.

Es stehen sich also hier zwei Behauptungen schroff gegenüber, was um so sonderbarer erscheint, als man annehmen sollte, daß Karrer, ehe er auf seine Beobachtung eine Theorie aufbaute, seine Versuchs-Ergebnisse sorgfältig überprüft hat, und als andererseits Hickinbottom und Lambert ihre Versuche im Hinblick auf die Karrersche Arbeit durchgeführt haben und daher auch nicht gut einem Irrtum zum Opfer fallen konnten. Uns schien als mögliche Erklärung die, daß vielleicht beide Forscher doch nicht dieselben Stoffe in Händen hatten und dies um so eher, als Karrer über die Struktur seiner alkylierten Aniline nur recht oberflächliche Angaben macht. Er spricht z. B. nur von Dibutyl- bzw. Monobutylderivaten, ohne zu sagen, ob es sich um *n*-, Iso- oder Tertiärbutyl handelte, und es wäre denkbar, daß etwa bei verzweigter Kette eine Abspaltung leichter eintritt.

Wir überprüften daher nochmals die Angaben beider Autoren.

Die Ergebnisse unserer Versuche waren folgende:

1) Es wurde Diisoamylanilin aus Isoamylbromid (Schering-Kahlbaum) sowohl nach dem neuen, von Hickinbottom und Lambert in ihrer Arbeit angegebenen Verfahren als auch nach dem alten, vermutlich von Karrer benutzten Verfahren dargestellt und mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt. Dabei wurde durch Analyse des K- und Na-Salzes festgestellt, daß keine Alkylabspaltung stattgefunden hatte. Dieses Ergebnis wurde noch durch die reduktive Spaltung erhärtet, die *p*-Diisoamylphenylen-diamin ergab.

2) Di-*n*-butylanilin wurde aus *n*-Butylbromid (Schering-Kahlbaum) nach Hickinbottom hergestellt und mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt. Auch hierbei trat keine Alkylabspaltung ein.

3) Di-*sek.*-butylanilin konnten wir nach Hickinbottom nicht darstellen. Trotz versuchter Nachalkylierung gelangten wir nur zu einem Monobutylanilin.

4) Die Herstellung ditertiärer Dialkylaniline wurde mit *tert.* Butyl- und *tert.* Amylbromid versucht, sie gelang aber nicht.

Aus obigen Versuchen ergibt sich, daß die Angaben Karrers über die Abspaltung einer Alkylgruppe bei der Kupplung unzutreffend und die von Hickinbottom und Lambert richtig sind. Da uns die Darstellung ditertiärer

¹⁾ B. 48, 1398 [1915].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1939, 1383.

Alkylaniline nicht gelang und wir auch solche im Schrifttum nicht auffinden konnten, so erscheint auch die Möglichkeit ausgeschlossen, daß Karrer bei seinen Versuchen etwa solche in Händen gehabt hätte. Damit entfällt aber auch die Grundlage für Karrers Theorie der Azo-Kupplung.

Beschreibung der Versuche.

Diisoamylanilin, Kupplung mit Diazosulfanilsäure.

Diisoamylanilin wurde nach dem von Hickinbottom und Lambert angegebenen Verfahren dargestellt, nach welchem die Reinigung über das Pikrat erfolgt. Dieses zeigte den Schmp. 146°, die daraus freigemachte Base siedete bei 18 mm und 166—168°. Die H-Werte stimmten, die C-Werte lagen zu hoch (I, II). Im Falle der Beimengung von Mono-iso-amylanilin hätten sie aber tiefer liegen müssen. Eine nach dem alten, vermutlich von Karrer benutzten Verfahren dargestellte Probe ergab stimmende Werte (III).

- I) 4.158 mg Sbst.: 12.700 mg CO₂, 4.255 mg H₂O.
 II) 3.275 mg Sbst.: 9.997 mg CO₂, 3.395 mg H₂O.
 III) 5.406 mg Sbst.: 16.339 mg CO₂, 5.498 mg H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 82.32, H 11.67.

Gef. „ 83.32, 83.25, 82.43, „ 11.67, 11.60, 11.38.

Die Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure wurde zuerst genau nach Karrers Angabe ausgeführt und sowohl das Natrium- als auch das Kaliumsalz dargestellt. Beide waren nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein.

Natriumsalz: 4.588 mg Sbst.: 10.146 mg CO₂, 2.884 mg H₂O.

C₂₂H₃₀O₃N₃SNa. Ber. C 60.11, H 6.88. Gef. C 60.31, H 7.03.

Kaliumsalz: 4.808 mg Sbst.: 10.154 mg CO₂, 2.904 mg H₂O.

C₂₂H₃₀O₃N₃SK. Ber. C 57.99, H 6.63. Gef. C 57.60, H 6.76.

Dann erfolgte die Kupplung nach Hickinbottom und Lamberts Verfahren, welches sich bis auf kleine Mengenunterschiede von Karrers Angaben nur dadurch unterscheidet, daß das Reaktionsgemisch während der Diazotierung mit Kaliumacetat abgestumpft wird.

Kaliumsalz: 4.157 mg Sbst.: 8.790 mg CO₂, 2.523 mg H₂O.

C₂₂H₃₀O₃N₃SK. Ber. C 57.99, H 6.63. Gef. C 57.67, H 6.79.

Um ganz sicher zu sein, daß keine Alkylabspaltung erfolgte, wurde noch die reduktive Spaltung nach Karrers Angaben mit Natriumhyposulfit durchgeführt. Das dabei entstandene Diisoamyl-*p*-phenylendiamin wurde als Hydrochlorid isoliert und durch mehrmaliges Lösen in absol. Alkohol und Fällung mit Äther gereinigt.

4.029 mg Sbst.: 8.750 mg CO₂, 3.240 mg H₂O, 0.030 mg Asche. — 6.067 mg Sbst.: 5.435 mg AgCl, 0.046 mg Asche.

C₁₆H₃₀N₂Cl₂. Ber. C 59.79, H 9.42, Cl 22.08. Gef. C 59.68, H 9.06, Cl 22.33.

Di-*n*-butylanilin, Kupplung mit Diazosulfanilsäure.

Die Darstellung erfolgte nach Hickinbottom und Lambert aus *n*-Butylbromid von Schering-Kahlbaum. Wir können die Angaben der genannten Autoren vollauf bestätigen. Sdp.₁₀ der freien Base 142°.

4.041 mg Sbst.: 12.184 mg CO₂, 3.987 mg H₂O. — 6.433 mg Sbst.: 0.413 ccm N (22°, 716 mm).

C₁₆H₂₃N. Ber. C 81.88, H 11.30, N 6.83. Gef. C 82.23, H 11.04, N 7.04.

Die Kupplung erfolgte auch hier genau nach Karrers Angaben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war das Natriumsalz rein. Es war wieder keine Abspaltung eines Alkyls erfolgt.

4.133 mg Sbst.: 8.812 mg CO₂, 2.464 mg H₂O.

C₂₀H₂₆O₃N₃SNa. Ber. C 58.35, H 6.37. Gef. C 58.15, H 6.67.

Versuche zur Darstellung von *sek.* Dibutylanilin.

Nach dem Verfahren von Hickinbottom und Lambert wurde Anilin mehrmals mit *sek.* Butylbromid erhitzt und destilliert. Die Analyse ergab aber nur den Eintritt einer Alkylgruppe in die Aminogruppe. Auch bei einer Wiederholung des Verfahrens ergab sich nur ein Monobutylanilin.

3.932, 2.962 mg Sbst.: 11.680, 11.691 mg CO₂, 3.53, 3.554 mg H₂O. — 5.357, 3.768 mg Sbst.: 0.466, 0.328 ccm N (21°, 705 mm).

C₁₀H₁₅N (Monoalkyliert). Ber. C 80.53, H 10.14, N 9.39.

C₁₄H₂₁N (Dialkyliert). Ber. „ 81.88, „ 11.30, „ 6.83.

Gef. „ 81.01, „ 10.06, „ 9.36.

Nach Nacherhitzung. Gef. „ 80.48, „ 10.04, „ 9.40.

Versuche zur Darstellung von *tert.* Diamyl- und *tert.* Dibutylanilin.

Auch hier wurde nach dem Verfahren von Hickinbottom und Lambert gearbeitet und die Temperatur sowie Erhitzungsdauer variiert. In allen Fällen bekamen wir aber nur ein mehr oder minder verunreinigtes Anilin zurück, dessen Pikrat stimmende Analysenwerte lieferte.

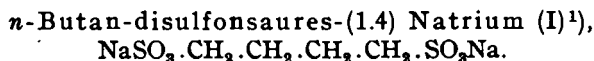
200. Burckhardt Helferich und Horst Grünert: Notiz über die *n*-Butan-disulfonsäure-(1.4).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

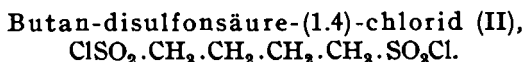
(Eingegangen am 21. Juli 1941.)

Von der *n*-Butan-disulfonsäure-(1.4) ist vor einigen Jahren die Darstellung ihres Dinatriumsalzes kurz beschrieben worden¹⁾. Aus Gründen, die an anderer Stelle erörtert werden sollen, interessierten wir uns für die freie Säure, ihr Dichlorid und ihr Diamid, deren Gewinnung im folgenden beschrieben wird. Der Reaktionsgang geht aus der Beschreibung ohne weiteres hervor.

Die leicht zugänglichen Verbindungen zeichnen sich durch große Krystallisationsfreudigkeit aus.



107 g 1.4-Dibrom-*n*-butan²⁾ werden mit 142 g wasserfreiem Na₂SO₃ (2.2 Mol.) und 250 ccm Wasser 7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 136 g des krystallwasserhaltigen Disulfo-Salzes ab, die, bei 120° getrocknet, 115 g wasserfreies rohes Salz ergeben, das noch etwa 3% NaBr enthält. Das Salz kann durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser leicht ganz rein erhalten werden, ist aber für die Verarbeitung auf Disulfonsäure und Disulfochlorid rein genug.



20 g rohes wasserfreies *n*-butan-disulfonsäures Natrium (I) werden mit 40 g (= etwa 2.6 Mol.) PCl₅ im Mörser gepulvert und im trocknen Kolben 20 Min. im Metallbad erhitzt. Die Reaktion tritt bald ein und geht unter

¹⁾ G. C. H. Stone, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 488 [1936].

²⁾ Goldsworthy, Journ. chem. Soc. London 1931, 484.