

the probable binding sites of polypeptide substrates and have enabled the mechanism of the enzymatic activity to be studied in great detail.

A recent exciting development in protein structure analysis has been the application of neutron diffraction. This has been done by *Schoenborn* at Brookhaven who has obtained some astonishingly beautiful and accurate *Fourier* maps of myoglobin by this method. The crystal seems to withstand thermal neutrons even better than *X*-rays, although the large size of crystal required is certainly a difficulty. This may be overcome if more powerful neutron sources become available. The results are exciting because some of the groups in myoglobin are outlined more clearly than in the corresponding *X*-ray *Fourier*'s, a result which is probably due to the negative contribution of the hydrogen atoms. Finally, there is the exciting possibility of making an ideal isomorphous substitution for phase determination by employing isotopes of different scattering powers instead of a succession of heavy elements. The future possibilities of neutron diffraction in this field would seem to be very great.

It will be clear, I think, that we have come a very long way since the 1920's when work on organic crystal structures first began. But there are still endless new fields to explore, in chemistry, and as we move on to still more complex biological molecules.

## 17. Zur Diazotierung aromatischer Amine in Schwefelsäure

von **J. Konecny** und **H. Wenger**<sup>1)</sup>

Chemie-Ingenieur Technik und Analytik, CIBA-GEIGY Aktiengesellschaft, Basel

(26. XI. 71)

*Summary.* The diazotization of 2-chloro-4,6-dinitroaniline, 2,6-dichloro-4-nitroaniline, and 4-nitroaniline in concentrated sulfuric acid is very strongly catalysed by water. At a given water concentration the reaction rates of these amines are in the ratio 50/20/1. The relation between the bimolecular rate constants  $k$  and the acidity function  $H_0$  is very simple, the plots of  $\log k$  versus  $H_0$  being linear with a slope of 2.

Sehr schwach basische aromatische Amine werden üblicherweise in konzentrierter Schwefelsäure oder in Gemischen von Schwefelsäure und Essigsäure diazotiert. Trotz der technischen Bedeutung dieser Verfahren fehlen Angaben über die Kinetik der Reaktionen.

Besser bekannt ist der Verlauf der Diazotierung stärkerer Basen – Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Chloranilin und *p*-Nitro-anilin – im hochaciden Bereich (66–74-proz. Schwefelsäure, 57–61-proz.<sup>2)</sup> Perchlorsäure) [1] [2]: die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Wassergehalt, d. h. abnehmender Acidität, rapid zu, viel stärker, als nach der Verschiebung des Gleichgewichtes (1)



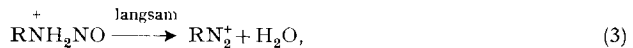
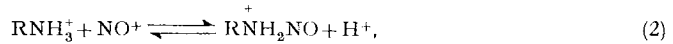
zugunsten der freien Base zu erwarten wäre.

1) Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von den Herren *R. Ferrat*, *M. Sieber* & *A. Schneider* ausgeführt.

2) Angaben über die prozentuale Zusammensetzung sind stets als Gewichtsprozente zu verstehen.

Ein geschwindigkeitsbestimmender Angriff von  $\text{NO}^+$  auf  $\text{RNH}_2$  würde, zusammen mit dem vorgelagerten Gleichgewicht (1), für den linearen Zusammenhang zwischen  $\log k$  und der Aciditätsfunktion  $H_0$  eine Steigung von 1 ergeben. Tatsächlich findet man aber Steigungen, die etwas grösser als 2 sind [1]. Somit ist der Einfluss der Acidität auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch nur eine Protonübertragung – wie z. B. Reaktion (1) – nicht erklärbar.

Zur Erklärung dieser sowie anderer Beobachtungen wurde von Ridd der folgende Mechanismus vorgeschlagen [2]<sup>3)</sup>:



wobei die an und für sich komplexe Reaktion (3) eine geschwindigkeitsbestimmende Protonübertragung von  $\text{RNH}_2^+\text{NO}$  an das Lösungsmittel enthält.

In der vorliegenden Arbeit befassten wir uns mit der Diazotierung von 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin, 4-Nitro-anilin und vor allem von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin in 84- bis 97-proz. Schwefelsäure<sup>4)</sup>. Im Fall von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin wurde die Untersuchung durch einige Versuche im Bereich präparativ gebräuchlicher Aminkonzentrationen sowie durch kinetische Messungen im Medium Schwefelsäure-Essigsäure-Wasser ergänzt. Der Verlauf der Reaktionen wurde spektrophotometrisch im nahen UV. verfolgt.

Entsprechend den  $pK_a$ -Werten der Amine – *p*-Nitro-anilin 1,0 [4], 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin – 3,3 [4] und 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin – 6,8<sup>5)</sup> – liegt das Gleichgewicht (1) im untersuchten Aciditätsbereich auch für die schwächste Base weitgehend auf der linken Seite, so dass die Gesamtkonzentration desamins – innerhalb der Messgenauigkeit – derjenigen des protonierten Amins gleichgesetzt werden kann. Als nitrosierendes Agens hat man im Bereich  $\text{H}_2\text{SO}_4 > 60\%$  das Nitrosonium-Ion anzunehmen [3]. Demzufolge beziehen sich die weiter unten angegebenen Geschwindigkeitskonstanten auf die Gleichung

$$-\frac{d(\text{RNH}_3^+)}{dt} = k(\text{RNH}_3^+)(\text{NO}^+). \quad (4)$$

**1. Kinetik in verdünnten Lösungen der Amine.** – Die Auswertung der Messungen im Bereich geringer Konzentrationen an Amin ist einfach, da für die Acidität  $H_0$  des Reaktionsgemisches die Acidität des Lösungsmittels ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) angenommen und ihre Änderung im Verlauf der Reaktion vernachlässigt werden kann.

Fig. 1 zeigt die Linearität der Änderung von  $\log(\text{RNH}_3^+)$  mit der Reaktionszeit in einem typischen Versuch mit 0,005 Mol/kg 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin bei zwanzigfachem Überschuss an Nitrosylschwefelsäure. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass die Reaktion erster Ordnung in bezug sowohl auf das Amin als auch auf Nitrosylschwefelsäure ist.

Der Einfluss der Wasserkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der drei Amine ist in Tab. 2 zusammengefasst. In Fig. 2 sind die bimolekularen Geschwindig-

<sup>3)</sup> Gleichgewicht (1), gefolgt von einer reversiblen Nitrosierung des freien Amins zum protonierten Nitrosamin, ist bezüglich der Abhängigkeit von der Acidität nicht zu unterscheiden von Gleichgewicht (2).

<sup>4)</sup> Die Zusammensetzung des Lösungsmittels ist immer ohne Berücksichtigung des Gelösten und des Reaktionswassers angegeben, d. h. %  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \cdot \text{Gew. H}_2\text{SO}_4 / (\text{Gew. H}_2\text{SO}_4 + \text{Gew. H}_2\text{O})$ .

<sup>5)</sup> Spektrophotometrisch bestimmt in dieser Arbeit.

Tabelle 1. Die Reaktionsordnung in Bezug auf 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin und Nitrosylschwefelsäure

Wassergehalt, Temp.	H <sub>2</sub> O 12,8%, 24,8°							H <sub>2</sub> O 10,4%, 34,7°			
RNH <sub>2</sub> , mMol · kg <sup>-1</sup>	5,01	4,91	4,17	4,17	4,19	0,42	0,42	20	10	5,0	2,5
NOHSO <sub>4</sub> , mMol · kg <sup>-1</sup>	106	107	83	16,6	8,3	8,2	2,4	40	40	40	40
k, kg · Mol <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	21	22	23	22	20	21	21	10,9	10,5	10,8	9,3

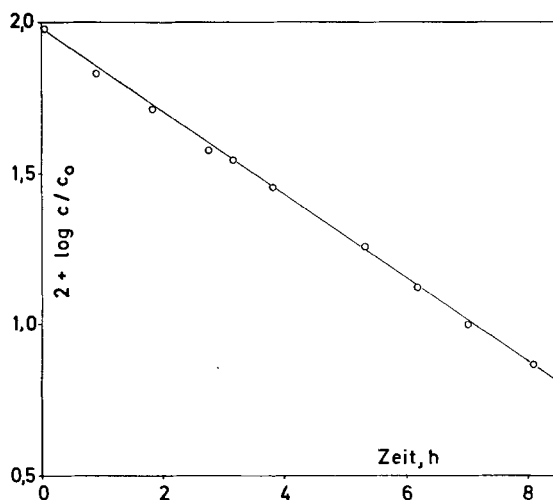
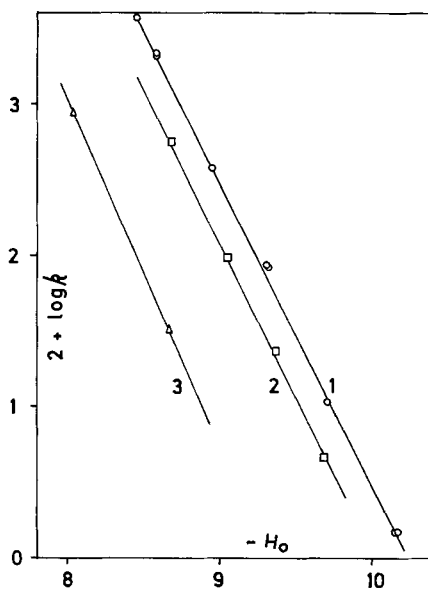


Fig. 1. Der Verlauf der Diazotierung von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin mit zwanzigfachem Überschuss an Nitrosylschwefelsäure


 Fig. 2. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von  $H_0$   
 1. 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin 2. 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin 3. 4-Nitro-anilin

keitskonstanten  $k$  gegen die entsprechenden Werte der Aciditätsfunktion  $H_0$  aufgetragen<sup>6)</sup>. Die Steigungen der linearen Beziehungen zwischen  $\log k$  und  $H_0$  betragen 2,0, 2,0 und 2,2 für 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin, 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin und 4-Nitro-anilin und sind von der gleichen Grössenordnung wie die für Anilin angegebenen Zahlen [1]: 2,1 in 57–61-proz. Perchlorsäure und 2,4 in 66–74-proz. Schwefelsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeiten ändern sich also in nahezu gleichem Masse mit der Acidität, obschon sich die Basizitätskonstanten der stärksten der untersuchten Basen – Anilin [1] – und der schwächsten – 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin – um gut elf Zehner-

Tabelle 2. Der Einfluss von Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit der drei Amine bei 24,9°

Amin	RNH <sub>2</sub> , mMol · kg <sup>-1</sup>	NOHSO <sub>4</sub> , mMol · kg <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O, %	$k$ , kg · Mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
2-Chlor-4,6-dinitro-anilin	4,9	103	3,1	0,015
	4,0	81	3,2	0,015
	4,7	86	5,6	0,11
	4,9	107	8,1	0,86
	4,1	82	8,2	0,89
	4,8	86	10,4	3,8
	–	–	12,8	21 <sup>a)</sup>
	4,9	107	12,9	22
	5,0	106	12,9	21
	5,2	21	13,7	38
2,6-Dichlor-4-nitro-anilin	10	100	5,7	0,047
	10	100	7,8	0,24
	10	100	9,8	1,0
4-Nitroanilin	10	100	12,2	5,7
	10	100	12,3	0,33
	10	100	16,4	8,7

a) Durchschnitt der Werte in Tab. 1.

potenzen unterscheiden. Demzufolge ist für die Diazotierung der hier untersuchten Amine im Medium 84–97-proz. Schwefelsäure ebenfalls der für stärker basische Amine vorgeschlagene Reaktionsmechanismus [2] möglich, jedoch mit folgender Einschränkung:

Ein direkter Angriff des Nitrosierungsmittels auf das protonierte Amin, welcher im Fall der stärkeren Basen für möglich gehalten wurde [2], fällt zumindest für 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin ausser Betracht, liegt doch in unseren Versuchen bis zu zwei Prozent desamins in Form der viel reaktiveren freien Base vor (bei  $H_0 = -8,5$ ). Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass eine Änderung der Reaktivität von  $\text{NO}^+$  – und somit von  $k$  – mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels nicht ausgeschlossen werden kann: das Spektrum des Nitrosonium-Ions in 65–95-proz. Schwefelsäure ändert sich recht beträchtlich mit dem Wassergehalt [3]. Zusätzlich sei auf die einfache Tatsache verwiesen, dass eine Steigung von 2 in der Beziehung zwischen  $\log k$  und  $H_0$  sich aus einem aciditätsunabhängigen Geschwindigkeitsschritt, dem zwei reversible Protonübertragungen<sup>7)</sup> vorgelagert sind, ergeben kann.

<sup>6)</sup> Die Werte für  $H_0$  wurden der Arbeit von Johnson *et al.* (4) entnommen.

<sup>7)</sup> Beispielsweise Gleichgewicht (1) und die Nitrosierung der freien Base nach  $\text{RNH}_2 + \text{NO}^+ \rightleftharpoons \text{RNHNO} + \text{H}^+$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin, 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin und 4-Nitro-anilin verhalten sich – bei gleicher Acidität des Mediums – etwa wie 50:20:1. Dieser Unterschied ist, in Anbetracht der grossen Basizitätsunterschiede der Amine, sehr gering.

Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei 25,0, 34,7 und 44,7°, nämlich 0,45, 1,6 und 4,7  $\text{kg} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{h}^{-1}$ , ergibt sich für die Reaktion in 92,4-proz. Schwefelsäure eine Aktivierungsenergie von 24  $\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$  für 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin.

**2. Der Reaktionsverlauf im Bereich präparativ benutzter Konzentrationen an Amin.** – Hohe Konzentrationen an Reagenzien (und Reaktionsprodukten) beeinflussen die Acidität des Mediums und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Interpretation der Resultate wird somit schwierig, andererseits interessiert dieser Konzentrationsbereich sehr im Hinblick auf präparative Arbeiten. Wir untersuchten deshalb den Verlauf der Diazotierung von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin in einem typischen, präparativ gebräuchlichen Reaktionsgemisch bei verschiedenen Wasserkonzentrationen. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Reaktion verläuft etwa 50mal rascher, als man nach den in verdünnten Lösungen bestimmten  $k$ -Werten erwarten würde. Offensichtlich erniedrigen die hohen Konzentrationen an Reagenzien

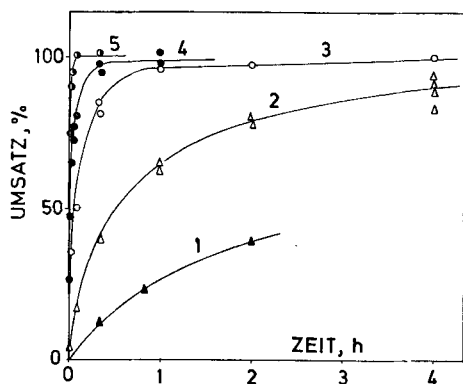


Fig. 3. Verlauf der Diazotierung von 0,80 Mol/kg 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin mit 0,88 Mol/kg Nitrosylschwefelsäure bei ca. 25° in Schwefelsäure  
Konzentration der Schwefelsäure: 1. 97,9%,  
2. 95,7%, 3. 93,4%, 4. 91,9%, 5. 88,9%

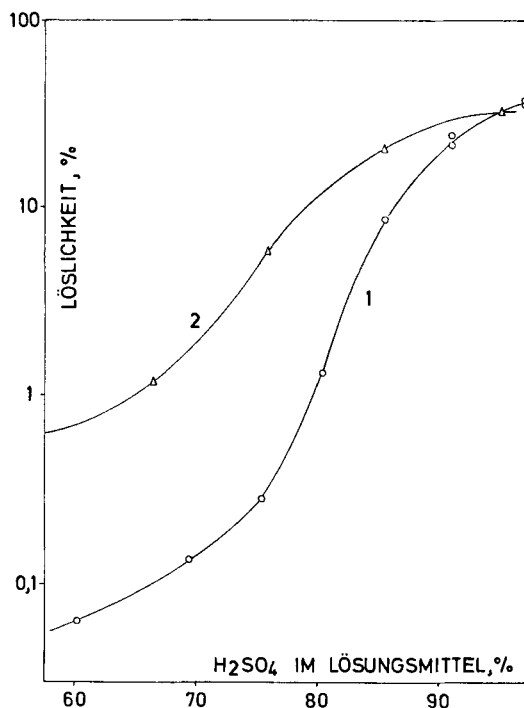


Fig. 4. Löslichkeit von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin in  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Gemischen (1) und in  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{CO}_2\text{H-H}_2\text{O}$ -Gemischen enthaltend 5% Wasser (2) bei 25°

die Acidität des Mediums. Wesentlich ist jedoch, dass der enorme Einfluss der Wasserkonzentration auch in diesem Konzentrationsbereich erhalten bleibt<sup>8)</sup>.

Der Verwendung von Wasser als Reaktionsbeschleuniger sind durch die Löslichkeit der Amine Grenzen gesetzt (Fig. 4). Der günstige Kompromiss zwischen Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit ist im Fall von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin – in Konzentrationen gemäss Fig. 3 – das Medium 89–92-proz. Schwefelsäure (in 89-proz. Schwefelsäure liegt das Amin zum Teil als leicht verarbeitbare Suspension vor).

**3. Diazotierungen in Schwefelsäure – Essigsäure – Wasser.** – Die Geschwindigkeitskonstanten der Diazotierung von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin (10 mMol/kg) mit 10fachem Überschuss an Nitrosylschwefelsäure in verschiedenen Schwefelsäure-Essigsäure-Mischungen sind in Fig. 5 zusammengefasst. Kurve 2 verbindet die entsprechenden Daten für das Medium Schwefelsäure – Wasser. Wie erwartet beschleunigt die schwächere Base Essigsäure die Reaktion weniger als Wasser. Bezüglich der Löslichkeit sind Schwefelsäure – Essigsäure -Mischungen besser geeignet (Fig. 4).

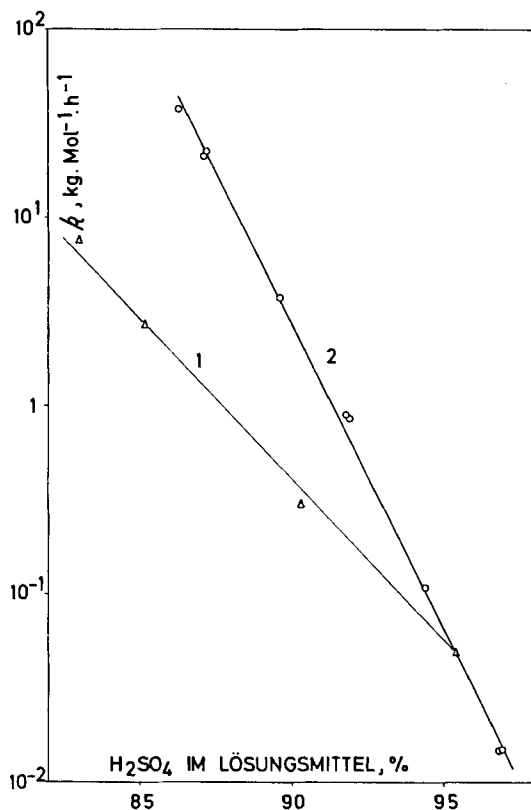


Fig. 5. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin in  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Gemischen (2) und  $H_2SO_4$ - $CH_3CO_2H$ -Gemischen enthaltend 4,6% Wasser (1) bei 25°

<sup>8)</sup> In präparativen Arbeiten wurde dieser Effekt qualitativ verschiedentlich erkannt; man vergleiche hierzu [5].

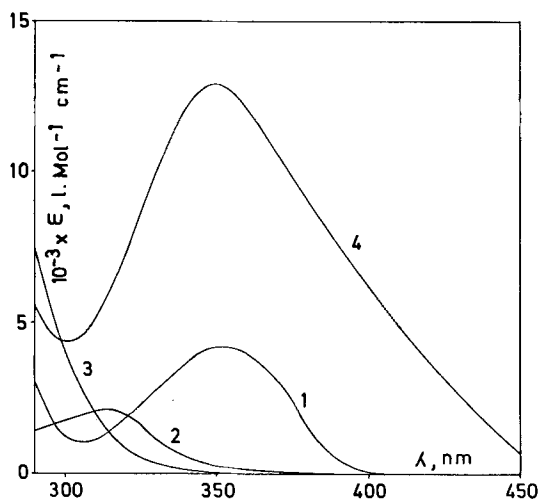


Fig. 6. Spektren in 96-proz. Schwefelsäure

1.  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2^+$ , 2.  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_3^+$ , 3.  $\text{NOHSO}_4$  (Ordinate:  $(\epsilon \times 3 \cdot 10^{-2})$ ),
4.  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$  (in 44-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

**4. Experimentelles.** – 4.1. *Chemikalien.* 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin: Durch mehrmaliges Umfällen von technischer Ware aus Dimethylformamid/Wasser wurden Präparate von mindestens 99,6% 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin (GC.) gewonnen.

2,6-Dichlor-4-nitro-anilin: Technische Ware wurde aus Schwefelsäure mit Wasser gefällt und hierauf aus Äthanol umkristallisiert; GC: 99,2% 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin.

4-Nitro-anilin: puriss. *Fluka*.

Nitrosylschwefelsäure: *purum Fluka* oder 44% in Schwefelsäure (*CIBA-GEIGY*).

Die insgesamt vorliegende Schwefelsäure wurde durch Verdünnen mit Wasser, Abtreiben der nitrosen Gase und alkalimetrische Titration bestimmt; den Gehalt an Nitrosylschwefelsäure erhielt man durch Diazotierung einer abgemessenen, im Überschuss vorliegenden Menge Sulfanilsäure. Die Bilanzierung ergab den Wassergehalt.

4.2. *Kinetische Messungen.* Gemische aus gewogenen Mengen der schwefelsauren Aminlösungen, Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäure von bekanntem Wassergehalt wurden in Braunglas-kolben bereitet. Die Reaktion wurde durch Zugabe des zweiten Reaktionspartners zur thermostatisierten Lösung<sup>9)</sup> der ersten Komponente eingeleitet. Bei sämtlichen Operationen wurde auf Ausschluss von Licht und Feuchtigkeit geachtet. In geeigneten Abständen wurden Proben entnommen und die Reaktion durch Eintragen der Proben in einen grossen Überschuss 96-proz. Schwefelsäure praktisch gestoppt. Nach Verdünnen auf geeignete Konzentrationen wurde der Gehalt an Diazoniumion spektrophotometrisch bestimmt.

4.3. *Analytisches.* – 4.3.1. *Spektrophotometrische Bestimmung im nahen UV.* In Fig. 6 ist der langwellige Teil der Spektren von  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{RNH}_3^+$  und  $\text{RN}_2^+$  für das Beispiel 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin angegeben sowie das Spektrum von Nitrosylschwefelsäure. Die Konzentration an Reaktionsprodukt neben nicht umgesetztem Amin lässt sich durch Messung der Extinktion im Maximum bei 352 nm einfach bestimmen, wenn man die Messlösungen in konz. Schwefelsäure (> 95%) bereitet.

<sup>9)</sup> Bei einigen rasch verlaufenden Diazotierungen im präparativen Konzentrationsbereich (Ergebnisse Fig. 3) musste der Reaktionsverlauf anders verfolgt werden. Aliquote Teile einer Stammlösung wurden auf 25° gebracht und die berechnete Menge Nitrosylschwefelsäure zugegeben; dabei musste kurzfristig ein Temperaturanstieg auf bis 30° toleriert werden. Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurde jeweils der Inhalt eines Kolbens mit 96-proz. Schwefelsäure zur Marke verdünnt und der Umsatz spektrophotometrisch bestimmt.

Das Amin liegt darin vollständig protoniert vor, absorbiert bei dieser Wellenlänge nur schwach und sein Einfluss lässt sich rechnerisch eliminieren. Die dazu benötigten Extinktionskoeffizienten betragen: 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin (352 nm):  $(\text{RN}_2^+) = 4230$ ,  $(\text{RNH}_3^+) = 250$ . 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin (366 nm):  $(\text{RN}_2^+) = 3780$ ,  $(\text{RNH}_3^+) = 75$ . 4-Nitro-anilin (330 nm):  $(\text{RN}_2^+) = 1690$ ,  $(\text{RNH}_3^+) = 330$ .

Die zwei ersten Wellenlängen (352, 366 nm) entsprechen den Absorptionsmaxima der Phenyl-diazonium-Ionen, die letzte Wellenlänge (330 nm) liegt abseits des Maximums (312 nm); das Verhältnis der Extinktionen  $\text{RN}_2^+/\text{RNH}_3^+$  für 4-Nitro-anilin ist bei 330 nm günstiger. In diesem Fall musste auch die Absorption der Nitrosylschwefelsäure berücksichtigt werden ( $\epsilon = 16$  bei 330 nm).

Die Berechnung des Umsatzes aus der Extinktion der Probe und den Extinktionskoeffizienten von Produkt und Ausgangsmaterial basiert auf der Annahme, dass die Diazotierung ohne Nebenreaktionen verläuft. Diese Annahme wurde folgenderweise überprüft: zu jedem kinetischen Versuch wurde bei fortgeschrittener Reaktion eine Probe in ca. 70-proz. Schwefelsäure eingetragen und dadurch vollständiger Umsatz in kurzer Zeit erzielt. Die Extinktion dieser Lösung, nach Verdünnen mit 96-proz. Schwefelsäure, wurde mit dem theoretischen Wert verglichen.

4.3.2. *Spektren von 4-Nitrophenyl-diazonium-Ion.* *p*-Nitroanilin wurde in 70-proz. Schwefelsäure diazotiert, das Spektrum des Reaktionsproduktes in 96-, 70-, 40-proz. sowie 0,2 M Schwefelsäure aufgenommen und mit dem Spektrum von *p*-Nitrophenyl-diazonium-tetrafluorborat in denselben Lösungsmitteln verglichen. In allen Medien wurden übereinstimmende Spektren erhalten. Das Spektrum des Diazonium-Ions ändert sich beim Übergang vom Medium Wasser zu 96-proz. Schwefelsäure nur unwesentlich. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima (260 und 312 nm) sowie die Extinktion bei 312 nm bleiben unverändert, die Extinktion bei 260 nm nimmt nur um 7% zu. Damit ist hinreichend sichergestellt, dass auch die Diazotierung in 70-proz. Schwefelsäure zum Diazonium-Ion führt.

4.3.3. *Kontrolle der Diazotierung durch Azokupplung.* Vielfach orientiert man sich über den Verlauf von Diazotierungen derart, dass man Proben des Reaktionsgemisches mit einem Überschuss einer Kupplungskomponente umsetzt und die Menge des entstehenden Azofarbstoffes spektrophotometrisch bestimmt. Auch für Diazotierungen in hochacidem Medium kann diese Methode in günstigen Fällen – geringer Überschuss an Nitrosylschwefelsäure, Diazokomponente und Kupplungskomponente in stark verdünnter Lösung – zu Ergebnissen führen, die mit den UV.-Spektrophotometrischen übereinstimmen oder nur wenig höher liegen. Analytisch ungünstigere Fälle seien durch ein Beispiel illustriert: Ein Gemisch aus 5% 2-Chlor-4,6-dinitro-anilin und 4% Nitrosylschwefelsäure in 96-proz. Schwefelsäure setzt sich bei 25° innert 1 Std. bestenfalls zu einem Zwanzigstel um. Kuppelt man jedoch ein derartiges Gemisch mit einem sehr grossen Überschuss an *N*-Bis- $\beta$ -hydroxyäthyl-*m*-toluidin in eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure, so kann man Azofarbstoff in bis 90-proz. Ausbeute gewinnen, obschon im Diazotierungsgemisch die praktisch unveränderten Ausgangsmaterialien vorlagen. Die Diazotierung findet in diesem Fall innert Sekunden in der optimalen Schwefelsäure – Wasser-Mischung beim Austragen statt. Die Zusammensetzung der Kupplungsvorlage sowie die Menge an Nitrosylschwefelsäure, welche im Überschuss zugegeben wurde, beeinflussen dabei die Farbstoffausbeute stark.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. C. Challis & J. H. Ridd, Proc. Royal Soc. 1960, 245.
- [2] J. H. Ridd, J. Soc. Dyers Col. 1965, 355.
- [3] N. S. Bayliss, R. Dingle, D. W. Watts & R. J. Wilkie, Austral. J. Chemistry 16, 933 (1963).
- [4] C. D. Johnson, A. R. Katritzky & S. A. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 91, 6654 (1969).
- [5] K. H. Saunders, «The Aromatic Diazo-Compounds», 2nd Edition, p. 10, E. Arnold Co., London 1947; Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», 4. Aufl., Bd. X/3, S. 22, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965; Ullmann, «Encyklopädie der technischen Chemie», 3. Aufl., Bd. 5, S. 794, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1954.