

Neue Wege in die Azochemie

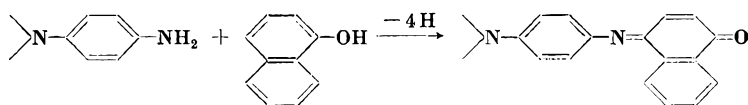
Von S. HÜNIG

Chemisches Institut der Universität Marburg

A. Voraussetzungen

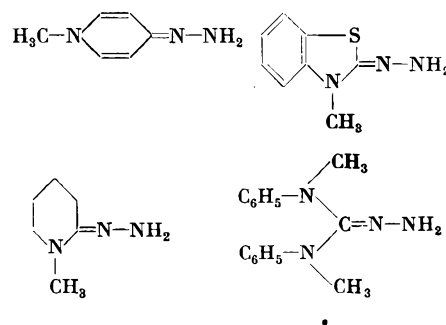
Seit mehreren Jahren arbeiten wir an einem neuen Reaktionsprinzip, nach dem sich insbesondere solche heterozyklische Azofarbstoffe darstellen lassen, die durch unmittelbare Kupplung nicht zugänglich sind. Da über die beiden benutzten Varianten sowohl zusammenfassend publiziert¹ als auch verschiedentlich schon vorge-
tragen wurde, und zwar auch in Basel², möchte ich diese beiden Wege nur erwähnen, soweit sie für das Verständnis des heute zu besprechenden dritten Weges, der zu ganz anderen Farbstoffen führt, erforderlich sind.

Ausgangspunkt war die von KOEHLIN und WITT 1881³ entdeckte oxydative Kupplung von *p*-Phenylendiaminen mit Phenolen, die trotz ihres komplexen Charakters unter milden Bedingungen meist so rasch und glatt verläuft, daß sie R. FISCHER 1912⁴ zur Basis der heute noch geübten chromogenen Entwicklung farb-
photographischer Bilder machen konnte.

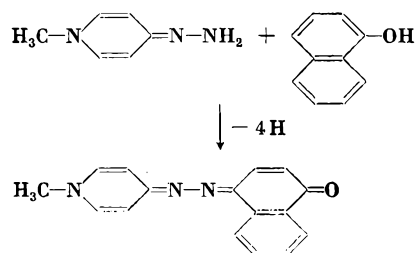


Die entscheidende Struktur der *p*-Phenylendiamine – zwei Aminogruppen, davon eine primäre, an den Enden eines konjugierten Systems – findet sich auch bei allen

Verbindungen mit (verkapptem) Amidrazonsystem. Von diesen, der Einfachheit halber hier «Hydrazone» genannt, seien einige Beispiele angeführt.



Die oxydative Kupplung dieser Stoffe mit Phenolen, reaktiven Methylenverbindungen und aromatischen Aminen folgt dem gleichen Schema von KOEHLIN und WITT, wie das folgende Beispiel zeigt:



Dieser Weg zu neuartigen Azoverbindungen wird durch einen zweiten glücklich ergänzt. Hier setzt man die ω -Sulfonylderivate der genannten Hydrazone ein, also Verbindungen mit dem Glied

¹ S. HÜNIG und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* 70 (1958) 215.

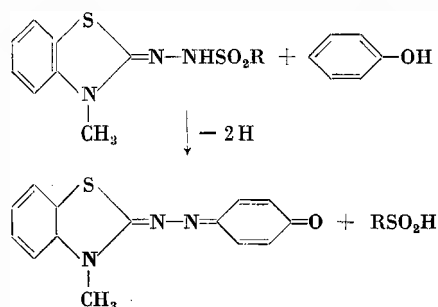
² Vortrag an der Chemischen Anstalt der Universität Basel, Januar 1959.

³ DRP 15915.

⁴ DRP 253335; R. FISCHER und H. SIEGRIST, DRP 257160; *Photogr. Korr.* 19 (1914) 208.



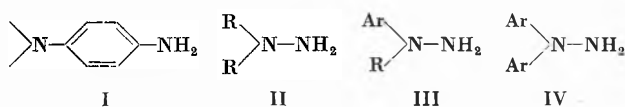
und erhält nach dem Schema



die gleichen Farbstofftypen wie mit den freien Hydrazonen⁵.

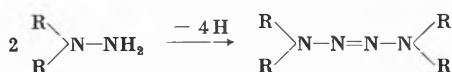
B. Oxydative Kupplung mit asymmetrischen Diarylhydrazinen

Aus der Konstitution des asymmetrisch disubstituierten *p*-Phenylendiamins I läßt sich noch eine weitere Struktur ableiten. Betrachtet man nämlich den Phenylrest im wesentlichen als Elektronenleitungssystem, so sollte man nach dem Phenylogieprinzip auf ihn verzichten können. Das heißt, auch von den asymmetrischen disubstituierten Hydrazinen wäre die Fähigkeit zur oxydativen Kupplung zu erwarten. Von den bisher geprüft-



ten Dialkyl-(II), Alkyl-aryl-(III) und Diarylhydrazinen (IV) kuppeln in der Tat die letzteren eindeutig mit Phenolen, reaktiven Methylenverbindungen und aromatischen Aminen zu gefärbten Verbindungen. Die heutigen Ausführungen werden sich hauptsächlich mit diesen Kupplungsprodukten und dem Weg ihrer Bildung befassen.

Die Oxydation asymmetrischer disubstituierter Hydrazine, welche relativ glatt zu Tetrazenen führt,



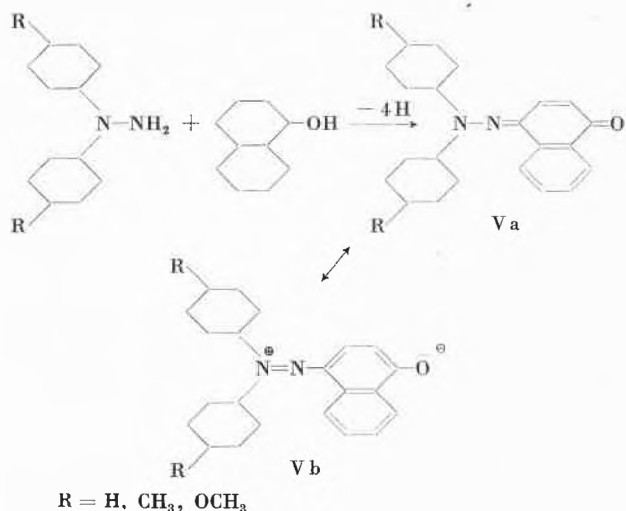
ist bereits von E. FISCHER⁶ 1878 aufgefunden worden. Sie begleitet auch die oxydative Kupplung mehr oder weniger stark, doch lassen sich die schwerlöslichen Tetra-aryltetrazene leicht von den Kupplungsprodukten trennen. Die Tetrazenbildung bleibt daher im folgenden unberücksichtigt.

⁵ S. HÜNIG, R. RAUSCHENBACH und A. SCHÜTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 623 (1959) 191.

⁶ E. FISCHER, *Liebigs Ann. Chem.* 190 (1878) 167.

a) Diarylhydrazine und Phenole

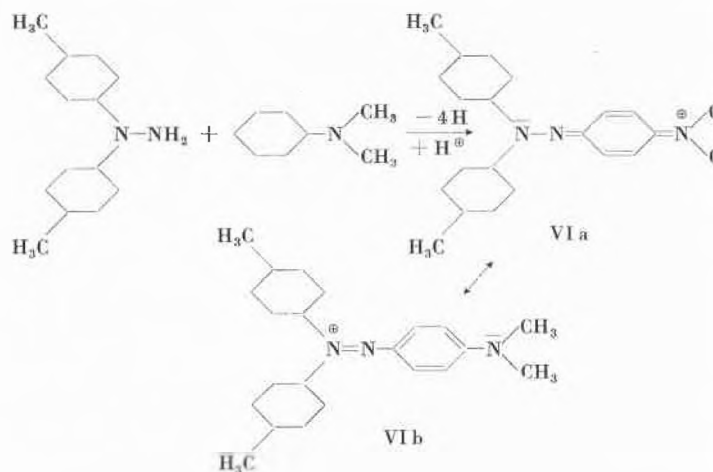
Im schwach alkalischen Milieu verbinden sich asymmetrische Diarylhydrazine auf Zusatz eines Dehydrierungsmittels fast augenblicklich mit genügend aktiven Phenolen, wobei, wie das Beispiel zeigt, vier Oxydations-



äquivalente aufgewendet werden müssen. Damit ist auch diese Reaktion wenigstens formal der oxydativen Kupplung der *p*-Phenylendiamine und der obigen «Hydrazone» analog. Die rotbraune Farbe der mit 20 bis 40 % Ausbeute isolierten Kupplungsprodukte weist auf ein mesomeres Bindungssystem hin, das am besten durch die formal unpolare Grenzstruktur V a und die zwitterionische Grenzstruktur V b zu beschreiben ist. Aus der Anteiligkeit der letzteren Struktur leitet sich die Berechtigung ab, derartige Verbindungen im Zusammenhange mit der Azochemie zu besprechen.

b) Diarylhydrazine und aromatische Amine

Oxydiert man ein asymmetrisches Diarylhydrazin im Gemisch mit einem kupplungsfähigen aromatischen Amin in saurer Lösung, z. B. mit Eisen-III-chlorid, so bilden sich rasch rote bis violette Farbstoffe. Auch hier verläuft die Reaktion so, wie es die Analogie zu den Phenylen-diaminen bzw. «Hydrazonen» erwarten läßt,



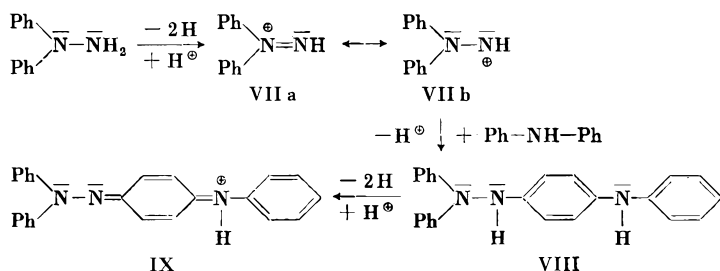
nämlich unter Verbrauch von vier Oxydationsäquivalenten. Wie das Beispiel zeigt, kommt die intensive Farbe einem Kation zu, das durch die beiden Grenzstrukturen VIa und VIb beschrieben werden muß. Infolge seines teilweise chinoiden Charakters erweist sich der Farbstoff, der in diesem Falle nicht analysenrein gewonnen werden konnte, sehr hydrolysenempfindlich. In saurer Lösung verblaßt die Farbe rasch, und man kann das freigesetzte Diarylhydrazin nachweisen.

Der entsprechende Diphenylaminfarbstoff, von dem im folgenden noch die Rede sein wird, ist dagegen viel stabiler, so daß er analysenrein isoliert werden kann.

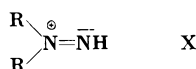
c) Zum Chemismus der Farbstoffbildung

Wenn auch im vorliegenden Falle noch keine Versuche zum Nachweis von reaktiven Zwischenstufen der zweifellos mehrstufigen Reaktion durchgeführt wurden, so halten wir uns doch auf Grund der aufgezeigten Analogien für berechtigt, einen Chemismus anzunehmen, wie er für die oxydative Kupplung der *p*-Phenylendiamine⁷ bzw. der obigen «Hydrazone»⁸ als erwiesen oder wenigstens als sehr wahrscheinlich gelten kann.

Danach ist zunächst eine Dehydrierung zum Diazonium-ion VII anzunehmen, das nun aus der Grenzstruktur VIIb heraus die Kupplungskomponente (hier Diphenylamin) elektrophil substituiert, wonach der zunächst entstehende Leukofarbstoff VIII sofort zum Farbstoff IX dehydriert wird.



Außer durch die genannte Analogie wird die vorgetragene Hypothese noch durch den Befund von W. R. McBRIDE und H. W. KRUSE⁹ gestützt, denen in ganz anderem Zusammenhang der Nachweis des Diazonium-ions X bei der Oxydation von asymmetrischen Dialkylhydrazinen in stark saurer Lösung gelang.

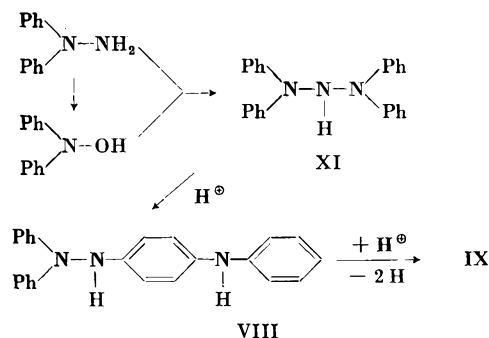


Das eben genannte Farbstoffbeispiel IX verdient besonderes Interesse, weil H. WIELAND bei seinen klassischen Untersuchungen über Hydrazinderivate bereits 1910 den gleichen Farbstoff gewonnen hat, und zwar ebenfalls durch saure Oxydation von asymmetrischem Diphenylhydrazin, allerdings ohne Zusatz von Diphenylamin als Kupplungskomponente¹⁰. Höchstwahrscheinlich wird in beiden Fällen der gleiche Reaktionsweg beschritten. H. WIELAND gibt jedoch den folgenden, völlig abweichenden Bildungsweg an, den er auf Grund sorgfältiger Versuche für sicher erwiesen hält.

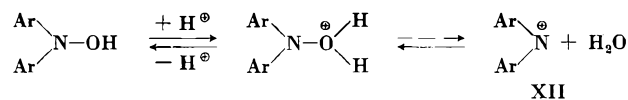
Danach wird asymmetrisches Diphenylhydrazin – in unbekannter Weise – zum Teil zu dem äußerst reaktiven Diphenylhydroxylamin oxydiert, welches sich mit dem Hydrazin zum hypothetischen Triazan XI verbindet, das sich nun zum oben schon genannten Leukofarbstoff VIII umlagert, der schließlich zum Farbstoff IX dehydriert wird.

Für diese Formulierung führt H. WIELAND u. a. die folgenden Beweisstücke an.

1. In Substanz eingesetztes Diphenylhydroxylamin bildet mit asymmetrischem Diphenylhydrazin ebenfalls den Farbstoff IX¹¹.
2. Diphenylhydroxylamin läßt sich durch Tetraphenylhydrazin ersetzen¹², von dem H. WIELAND früher schon gezeigt hatte, daß es in saurer Lösung in das – nicht gefaßte – Diphenylhydroxylamin und Diphenylamin gespalten wird.



Die «enorme Reaktivität» der Diarylhydroxylamine in saurer Lösung beruht zweifellos auf der Ausbildung des Diaryl-amenium-kations XII, das sowohl als elektrophiles Agens als auch als Dehydrierungsmittel wir-



ken kann, wofür verschiedene Beispiele sprechen¹³. Aus diesem Grunde stützen die WIELANDSchen Beweise den

⁷ J. EGGERS und H. FRIESER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 60 (1956) 372; J. EGGERS, *ibid.* 60 (1956) 987; L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5827, 79 (1957) 583, 592.

⁸ S. HÜNIG, H. BALLI, H. NÖTHER und H. GEIGER, *Liebigs Ann. Chem.* 628 (1959) 75.

⁹ W. R. McBRIDE und H. W. KRUSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 572; W. H. URRY, H. W. KRUSE und W. R. McBRIDE, *ibid.* 79 (1957) 6568; W. R. McBRIDE und E. M. BENS, *ibid.* 81 (1959) 5546.

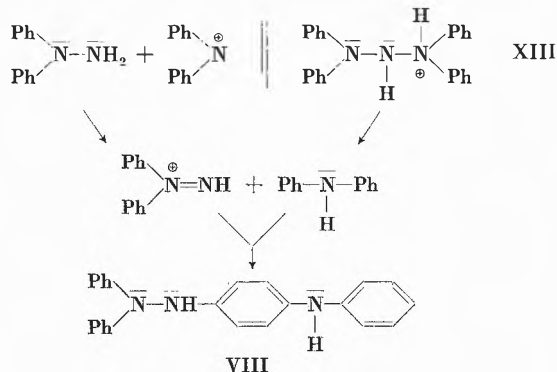
¹⁰ H. WIELAND und E. WECKER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 43 (1910) 3260.

¹¹ H. WIELAND und A. ROSEEN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 494.

¹² H. WIELAND und ST. GAMBARJAN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 39 (1906) 1501.

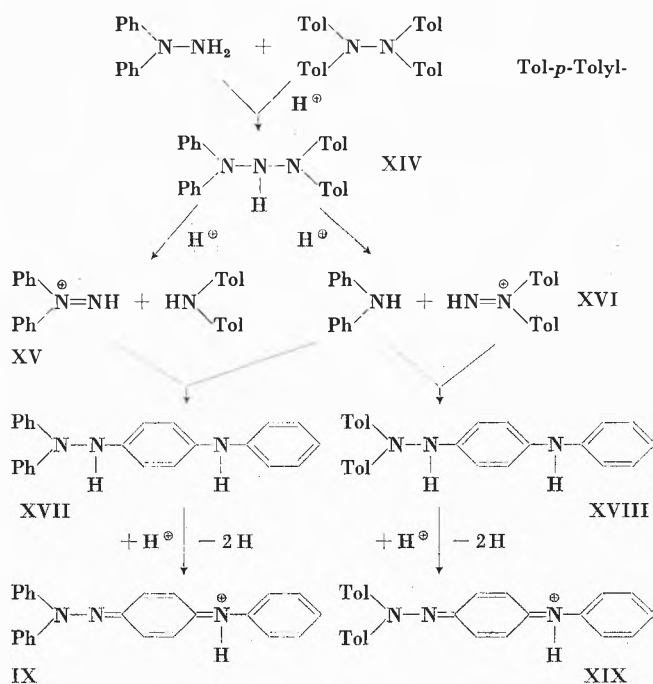
¹³ Vgl. K. H. MEYER und W. REPPE, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 54 (1912) 327, dort weitere Literaturhinweise.

Reaktionsablauf im Sinne der oxydativen Kupplung gleichermaßen. Danach würde zwischen Diphenylhydrazin und Diphenylhydroxylamin bzw. dem Ameniumion XII ein Austausch der Oxydationsstufen stattfinden, woran sich die oben skizzierte elektrophile Substitution zum Leukofarbstoff VIII anschließt.



Der WIELANDsche Weg trifft ohnehin bald auf den unseren, denn die «Umlagerung» des hypothetischen Triazans in saurer Lösung ließe sich ohnehin nur als Spaltung des protonisierten Triazans (XIII) und anschließende «Kupplung» der beiden Partner verstehen. Diese Interpretation steht übrigens im Einklang mit der von H. WIELAND¹⁰ betonten Analogie zur Umlagerung der Diazoaminoverbindungen, die damals allerdings noch anders aufgefaßt wurde.

Die Frage lautet also: *Wirkt Diphenylhydroxylamin direkt als Oxydationsmittel oder führt es zunächst zur Bildung eines Triazans?* Diese Frage sollte sich aus dem Ergebnis der Reaktion zwischen asymmetrischem Diphenylhydrazin und Tetra-*p*-tolylhydrazin beantworten lassen. Nach H. WIELAND ist nämlich das folgende Reaktionsschema zu fordern:



Das zunächst entstehende unsymmetrische Triazan XIV wird je nachdem, an welches der beiden tertiären N-Atome ein Proton addiert wird, zum Diphenyl-diazenium-ion XV oder zum Di-*p*-tolyl-diazenium-ion XVI gespalten, welche die Bildung der beiden Leukofarbstoffe XVII und XVIII bewirken. Es muß also am Schluß ein Gemisch der beiden Farbstoffe IX und XIX vorliegen. Die Prüfung der Reaktionsfolge gründet sich auf zwei Voraussetzungen.

1. Die Farbstoffe IX und XIX müssen sich trennen lassen, was durch Papierchromatographie der Rohprodukte einwandfrei gelingt.
2. Die Diazeniumionen XV und XVI müssen ähnliche Kupplungsgeschwindigkeit besitzen. Der Versuch bestätigt auch dies. Die Oxydation eines Gemisches von asymmetrischem Diphenyl- und asymmetrischem Di-*p*-tolylhydrazin mit und ohne zugesetztem Diphenylamin erzeugt das erwartete Gemisch der beiden Farbstoffe IX und XIX.

Das Ergebnis des obigen beweisenden Versuches ist nun ganz eindeutig: *Es entsteht nur der Phenylfarbstoff IX.* Damit ist der WIELANDsche Weg über die Triazane ausgeschlossen. Diphenylhydroxylamin (bzw. seine Vorstufen) wirkt nur als Oxydationsmittel. Die Reaktion verläuft im Sinne der oxydativen Kupplung. Ungeklärt ist sowohl im obigen wie im WIELANDschen Beispiel nur noch die Natur der Kupplungskomponente. Ist es das asymmetrische Diphenylhydrazin selbst oder daraus oxydativ gebildetes Diphenylamin? Mit beiden muß (auch in den weiter oben verwendeten Schemata!) gerechnet werden, wie es die Formelfolge für den beweisenden Versuch veranschaulichen soll.

Die einzelnen Stufen sind nach dem Vorausgeschickten ohne weiteres verständlich. Die elektrophile Substitution zur Leukostufe könnte nach d) und e) stattfinden. Da für die Schritte c) bzw. g) keine gesicherten Befunde vorliegen, sei auf die Auführung von Hypothesen verzichtet. Damit ist zugleich gezeigt, daß die Farbstoffbildung des Diphenylhydrazins allein unter Wirkung eines anorganischen Oxydationsmittels nach H. WIELAND¹⁰ die Bildung von Diphenylhydroxylamin nicht notwendig voraussetzt.

Mit dem vorgelegten Beispiel hat sich das Prinzip der oxydativen Kupplung von den *p*-Phenylendiaminen über recht unterschiedliche «Hydrazone» mit einem mehr oder weniger verkappten Amidrazonsystem und deren ω -Sulfonylderivate bis zu den asymmetrischen Diarylhydrazinen erweitern lassen. Es ist also in einem bemerkenswert breiten Bereich gültig und verdient Interesse sowohl wegen der Eigenart der sich abspielenden Reaktionen als auch wegen der Natur der entstehenden Produkte.

Die besprochenen Ergebnisse verdanke ich der selbständigen Mitarbeit von Herrn Dipl.-Chem. F. BRÜHNE. Sie bilden einen Teil seiner Dissertation. Die Untersuchungen wurden außerdem von dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

