

Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen

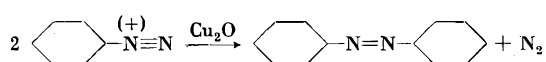
Von F. SUCKFÜLL und H. DITTMER

Aus dem Azo-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Bei der wichtigsten technischen Anwendung der Diazo-Verbindungen, der Azofarbstoffkupplung, findet sich der Stickstoff der Diazoniumgruppe im Endprodukt wieder. In einer Reihe anderer Umsetzungen, beispielsweise bei Sandmeyer-Reaktionen, wird dieser Stickstoff vollständig freigesetzt.

Daneben sind verschiedene Reaktionen bekanntgeworden, bei denen nur die Hälfte des Stickstoffs der Diazoniumgruppe abgespalten wird. Genauer gesagt: Zwei Moleküle Diazoniumverbindung treten in Reaktion unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff.

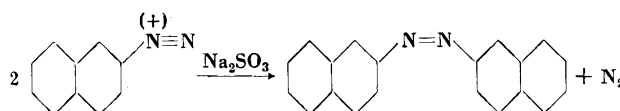
Die Einwirkung von ammoniakalischer Cuprosalzlösung führt nach VORLÄNDER¹ zur Bildung symmetrischer Azoverbindungen:



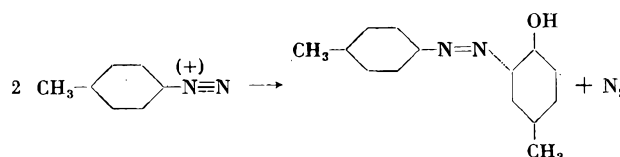
Die Entstehung solcher symmetrischer Azoverbindungen wird auch gelegentlich als Nebenreaktion bei der Sandmeyerschen Synthese beobachtet² und war erst

kürzlich Gegenstand einer Untersuchung von K. CLUSIUS und F. ENDTINGER³.

Die Darstellung von symmetrischen Azonaphthalinen durch Umsetzung von Diazo-Verbindungen der Naphthalinreihe mit Salzen der schwefligen Säure ist von M. LANGE in der deutschen Patentschrift 78225 vom 28. März 1894 beschrieben.



Nach Untersuchungen von HODGSON⁴ entstehen bei der Zersetzung einfacher Diazo-Verbindungen in der Nähe des Neutralpunktes Oxy-azo-Verbindungen:



¹ *Liebigs Ann. Chem.* 320 (1902) 122.

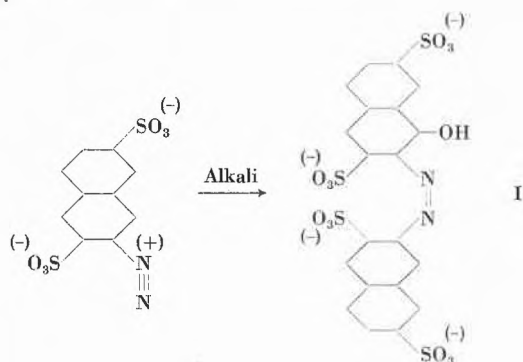
² Vgl. ERDMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 272 (1892) 144.

³ *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 566.

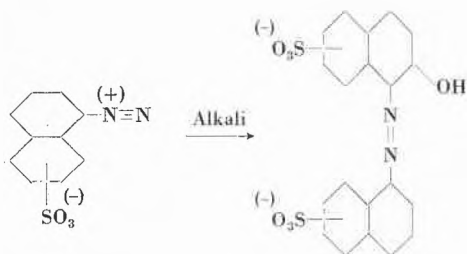
⁴ *J. Chem. Soc.* 1943, 379.

Die durch Zersetzung der Diazoverbindung primär gebildete Oxyverbindung wird hier – im Gegensatz zum Reaktionsverlauf in stark saurer Lösung – von einem Molekül noch nicht zersetzter Diazoverbindung unter Bildung des Oxyazofarbstoffs angekuppelt. In der Gesamtbilanz ist also auch bei dieser Reaktion die Hälfte des Stickstoffs der ursprünglichen Diazoverbindung abgespalten.

Bei der Weiterverfolgung einer Beobachtung von H. KRZIKALLA (Ludwigshafen) fand E. MESSMER⁵ einen andersartigen Reaktionsablauf für die Umsetzung von Diazoverbindungen der Naphthalinreihe in deutlich alkalischer Lösung. Unter Abspaltung der Hälfte des Diazostickstoffs entstehen auch hierbei Oxy-azo-Verbindungen; während aber bei der von HODGSON beschriebenen Reaktion die Oxygruppe an die Stelle einer ursprünglich vorhandenen Diazogruppe tritt, nimmt bei der Reaktion nach MESSMER die Oxygruppe die *o*-Stellung zur ursprünglichen Diazogruppe ein. So entsteht beispielsweise bei der Einwirkung von Alkali auf die Diazoverbindung der 2-Amino-naphthalin-3,7-disulfonsäure ein Derivat der 1-Oxynaphthalin-3,7-disulfonsäure:



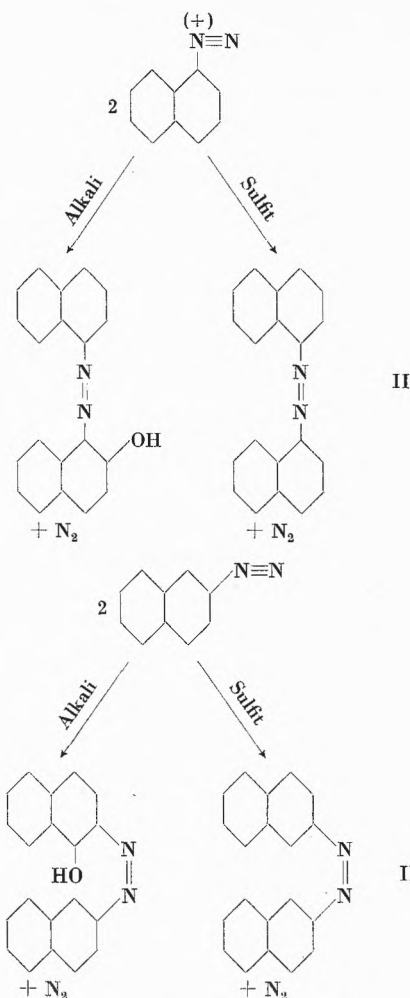
Umgekehrt werden aus den Diazoverbindungen von 1-Amino-naphthalin-sulfonsäuren Azoverbindungen der entsprechenden 2-Oxynaphthalin-Derivate erhalten:



Dabei darf die Eintrittsstelle für die Hydroxylgruppe nicht besetzt sein.

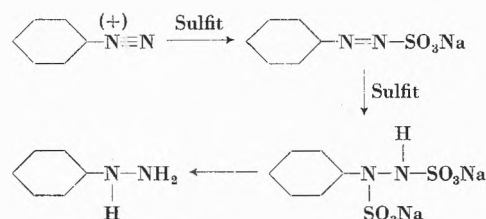
Beim Vergleich dieser Reaktion mit der ebenfalls auf die Naphthalinreihe beschränkten nach M. LANGE (Formel 2) ergibt sich insofern eine Parallele, als 1-Diazonaphthaline zum Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst des 1,1'-Azo-naphthalins führen und 2-Diazonaphthaline zum Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst des 2,2'-Azo-naphthalins.

⁵ Unveröffentlichte Versuche, Azo-Laboratorium Leverkusen, 1938.



Hiervon ausgehend interessierte uns die Frage, ob beide Reaktionen über eine gleiche Vorstufe ablaufen und ob weiter – nach Kenntnis dieser Vorstufe – auch eine unsymmetrische Synthese in bezug auf das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst möglich wäre. Insbesondere war dabei an eine Ausweitung dieser Reaktion auf die Benzolreihe gedacht.

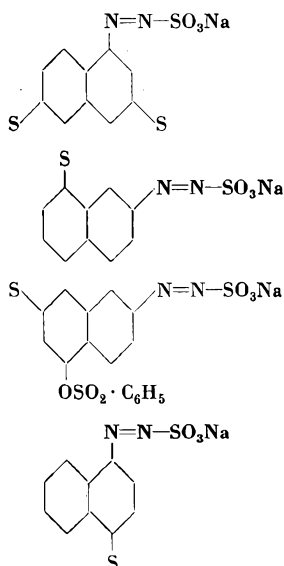
Die Sulfit-Reaktion nach M. LANGE steht in engem Zusammenhang mit der unterschiedlichen Stabilität der Diazosulfonate in der Benzolreihe einerseits und in der Naphthalinreihe andererseits⁶. Die Diazosulfonate der Benzolreihe sind recht beständige Verbindungen. Der Grundkörper Phenyl-diazo-sulfonat ist technisch wichtig als Zwischenstufe der Phenyl-hydrazin-synthese:



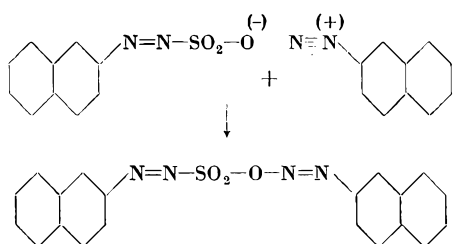
⁶ Vgl. K. HOLZACH, *Die aromatischen Diazoverbindungen*, S. 106–7.

Die Unbeständigkeit der Naphthalin-diazosulfonate zeigt sich bei der entsprechenden Synthese der Naphthylhydrazine, die häufig durch die Bildung größerer Mengen der symmetrischen Azo-naphthaline, d. h. durch die Sulfit-Reaktion nach LANGE, beeinträchtigt wird.

Es ergab sich, daß auch innerhalb der Naphthalinreihe deutliche Unterschiede in der Beständigkeit der Diazosulfonate bestehen. Es wurden verschiedenartige Diazonaphthaline, jeweils ein Mol, zu einer Vorlage von einem Mol Natriumsulfit und Acetatpuffer gegeben. Durch Verfolgung der Stickstoffabspaltung und Vergleich der nach einer bestimmten Zeit gebildeten Azoverbindungen konnte festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der folgenden Reihe von oben nach unten zunimmt:

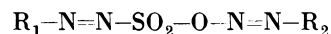


Besonders interessant war die Beobachtung, daß bei Verminderung der Sulfitmenge auf 1/2 Mol pro Mol Diazoverbindung in allen Fällen eine auffallende Beschleunigung der Reaktion erfolgte, verbunden mit einer erhöhten Abspaltung von Stickstoff und einer Steigerung der Ausbeute an symmetrischer Azoverbindung. Wir schließen daraus, daß bei der Azonaphthalinsynthese nach LANGE im Anschluß an die Bildung des Naphthyl-diazosulfonats eine Weiterreaktion mit der entsprechenden Naphthyl-diazoniumverbindung erfolgt.

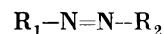


Wenn nun die LANGESche Reaktion tatsächlich über eine derartige Zwischenstufe verläuft, dann sollte auch eine Ausweitung auf unsymmetrische Endprodukte möglich sein. Aus einem Sulfonat $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ und einer

Diazoniumverbindung $R_2-N=N^{(+)}$ (R_1 und R_2 zwei verschiedene Reste der Naphthalinreihe) sollte dann über eine Zwischenstufe

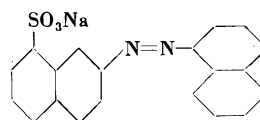


die unsymmetrische Azoverbindung



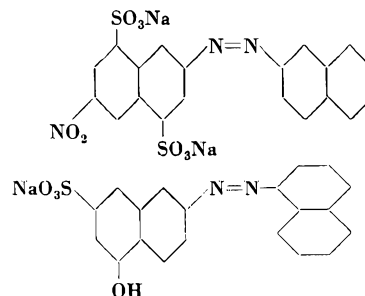
neben Stickstoff und Schwefelsäure entstehen.

Tatsächlich konnte durch Umsetzung des Diazosulfonats aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure mit der Diazoniumverbindung aus 1-Naphthylamin die unsymmetrische Azoverbindung



in einer Ausbeute von 45% leicht erhalten werden. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. (Im gleichen Lösungsmittel löst sich 1,1'-Azonaphthalin mit blauer und 2,2'-Azonaphthalin mit roter Farbe.)

In ähnlicher Weise wurden die folgenden Verbindungen

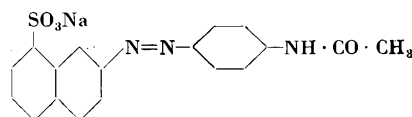


erhalten; letztere nach Verseifung des entsprechenden O-Benzol-sulfonsäure-esters.

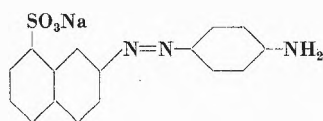
Nachdem hiermit grundsätzlich die Möglichkeit einer unsymmetrischen Synthese nachgewiesen war, ergab sich die weitere Frage, ob die als zweite Komponente eingesetzte Diazoniumverbindung unter allen Umständen der Naphthalinreihe angehören muß oder nicht.

Das bereits erwähnte Diazosulfonat aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure wurde mit Diazoniumverbindungen der Benzolreihe umgesetzt. Mit den Diazoniumverbindungen aus 4-Nitranilin und aus 4-Acetylamidoanilin wurden eine deutlich negativ und eine deutlich positiv substituierte Diazoniumkomponente ausgewählt.

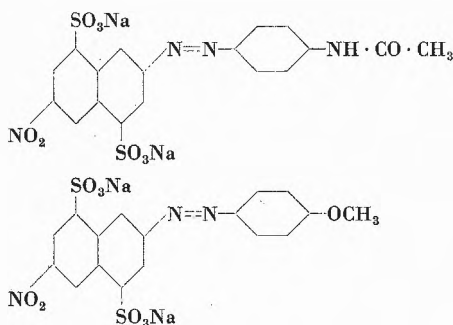
Es ergab sich, daß 4-Nitro-anilin nicht im gewünschten Sinne reagierte, dagegen konnte mit 4-Acetylamidoanilin mit einer Ausbeute von 70% die Verbindung



erhalten werden, die sich nach Verseifung als identisch erwies mit dem durch Kupplung von diazotierter 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure mit Anilin erhältlichen Aminoazofarbstoff



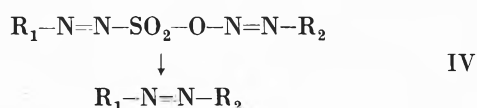
In ähnlicher Weise waren aus dem Diazosulfonat der 6-Nitro-2-naphthylamin-4,8-disulfonsäure und den Diazoniumverbindungen von 4-Acetylamidoanilin bzw. *p*-Anisidin die folgenden Azoverbindungen erhältlich:



Die erste Verbindung war nach Verseifung identisch mit dem durch Kupplung erhältlichen Anilin-Farbstoff, die zweite stimmte mit dem durch Phenolkupplung und anschließende Methylierung erhaltenen Vergleichspräparat überein.

Auch in anderen Fällen ergab sich, daß die als zweite Komponente einzusetzende Diazoniumverbindung der Benzolreihe angehören kann, wenn sie positiv substituiert ist. Ausgesprochen negativ substituierte Diazoniumverbindungen der Benzolreihe sind dagegen nicht geeignet. Die Grenze liegt etwa beim unsubstituierten Phenyl-diazoniumsalz.

Auch durch diese Versuche wird eine Zwischenstufe



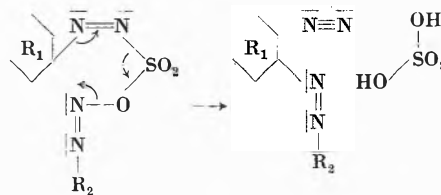
wahrscheinlich gemacht.

Es fragt sich nun, in welcher Weise sich der Übergang dieser Zwischenstufe zur Azoverbindung abspielt. Zunächst ist festzustellen, daß die Nebenreaktionen, die nicht zur Bildung der gewünschten Azoverbindung führen, bereits vor oder neben der Bildung der erwähnten Zwischenstufe ablaufen, wie noch gezeigt wird. Der in Formel IV skizzierte Übergang verläuft glatt. Die treibende Kraft ist der Energiegewinn, der sich bei der Freisetzung des energiearmen molekularen Stickstoffs ergibt.

Es ist besonders hervorzuheben, daß die nach Abspaltung von Stickstoff und Schwefelsäure verbleibenden beiden Teile ohne Konkurrenzreaktionen mit den in großem Überschuß vorhandenen Wassermolekülen zusammentreten. Es wäre sonst das Auftreten von Phe-

nolen bzw. Folgeprodukten daraus, zu beobachten, was nicht der Fall ist.

Aus allen diesen Gründen stellen wir für die Hauptreaktion den folgenden Mechanismus mit zyklischer Elektronenverschiebung zur Diskussion:



Aus dieser Formulierung ergeben sich sofort drei wichtige Konsequenzen:

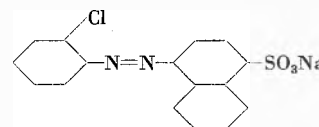
1. Das ursprünglich eingesetzte Diazoniumkation $R_2-N=N^+$ reagiert formal betrachtet als Diazo-anion $R_2-N=N^-$. Ein negativer Substituent in R_2 wird die Ausbildung der neuen N-C-Bindung erschweren, ein positiver Substituent den umgekehrten Effekt haben. Das ist einer der Gründe dafür, daß sich negativ substituierte Diazoniumverbindungen der Benzolreihe, die beim normalen Kupplungsvorgang die energischsten sind, für die hier behandelte Synthese nicht eignen. Ein weiterer Grund wird später behandelt.

2. Die vorgeschlagene Formulierung enthält eine eindeutige Aussage über die Herkunft des abgespaltenen Stickstoffs. Dieser Stickstoff muß danach der ursprünglichen Diazosulfonat-Komponente $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ entstammen. Diese Vorhersage kann mit den heutigen Hilfsmitteln nachgeprüft werden.

3. Die dritte Konsequenz ist die weitreichendste. Sie betrifft die stereochemische Seite des Problems. Nach der vorgeschlagenen Formulierung ist eine *syn*-(*cis*-) Konfiguration des Diazosulfonats $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ Voraussetzung für den zyklischen Mechanismus. Dagegen sollten – solange eine Umlagerung nicht erzwungen wird – *anti*-(*trans*-) Diazosulfonate nicht geeignet sein.

Hierdurch war die Frage aufgeworfen, ob die besondere Eignung der Naphthalin-diazosulfonate einfach darauf zurückzuführen ist, daß diese Verbindungen, wie bekannt⁶, der *syn*-Reihe angehören. In diesem Falle könnten auch Diazosulfonate der Benzolreihe, sofern sie *syn*-Konfiguration aufweisen, geeignet sein.

Tatsächlich konnten wir aus 2-Chlorphenyl-diazosynsulfonat und der Diazoniumverbindung von 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure die unsymmetrische Azoverbindung

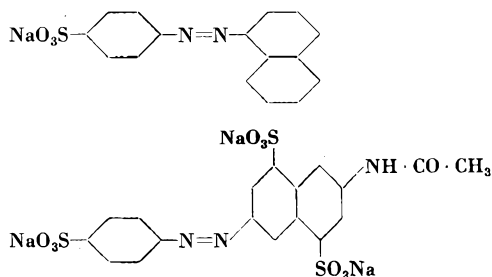


herstellen (Ausbeute etwa 70%), wobei es gleichgültig ist, ob die Reaktion unter Lichtabschluß oder bei Lichtzutritt durchgeführt wird. Dagegen ergab das entsprechende 2-Chlorphenyl-diazo-*anti*-sulfonat bei Licht-

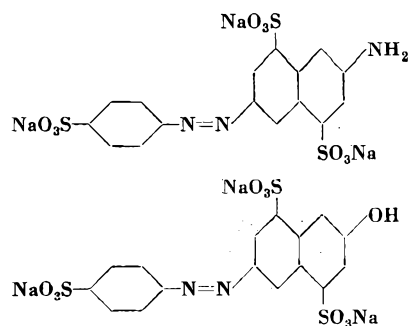
abschluß nur Spuren des Reaktionsproduktes. Hier war zur Bildung größerer Mengen der unsymmetrischen Azoverbindung Belichtung erforderlich, also Umlagerung von *trans* nach *cis*.

In anderen Fällen war der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen *syn*- und *anti*-Sulfonat nicht so ausgeprägt.

Das aus diazotierter 4-Sulfanilsäure erhaltliche *syn*-Sulfonat ergab mit den Diazoniumverbindungen aus 1-Naphthylamin und 2-Amino-6-acetylamido-naphthalin-4,8-disulfonsäure die Azoverbindungen

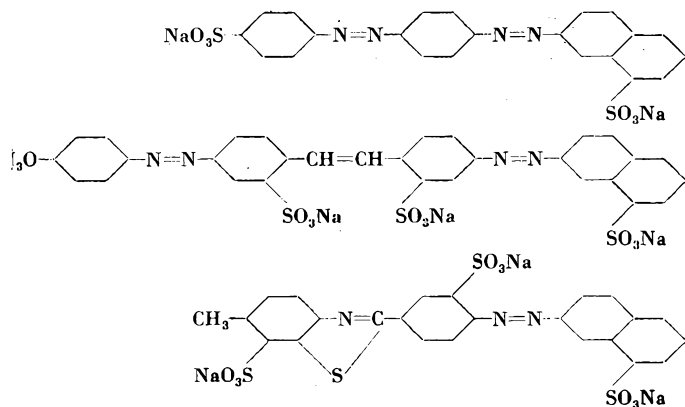


von denen der letzteren insofern eine besondere Bedeutung zukommt, als von ihr aus die sehr interessanten *amphi*-Amino- und *amphi*-Oxy-azoverbindungen



leicht zugänglich sind.

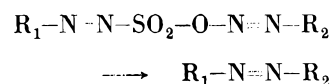
Die Reaktion ist nicht auf Sulfonate, die nur einen Kern enthalten, beschränkt, wie wir durch Herstellung der folgenden Azoverbindungen zeigen konnten:



Hierbei rührt der links aufgeführte Molekülteil jeweils von der Sulfonatkomponente $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ her. Als

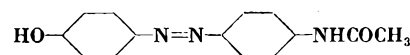
Diazoniumkomponente $R_2-N \equiv N^{(+)}$ wurde in allen Fällen 2-Diazonaphthalin-8-sulfonsäure gewählt.

Es war schon vorher ausgeführt worden, daß in der Reaktionsfolge



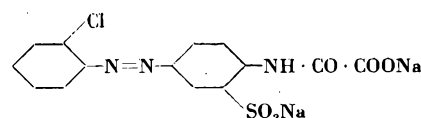
die Diazoniumkomponente $R_2-N \equiv N^{(+)}$ bei positiver Substitution von R_2 auch der Benzolreihe angehören kann. Da die Sulfonat-Komponente $R_1-N=N-SO_3^{(-)}$ bei *syn*-Konfiguration ebenfalls ein Benzolderivat sein darf, ist es möglich, bei Einhaltung der genannten Bedingungen nach der hier behandelten Reaktion auch solche Azoverbindungen $R_1-N=N-R_2$ herzustellen, bei denen R_1 und R_2 gleichzeitig der Benzolreihe angehören. Damit sind allerdings die Grenzen der präparativen Möglichkeiten erreicht.

Beispielsweise wurde aus dem *syn*-Sulfonat des diazotierten 4-Aminophenols und der Diazoniumverbindung aus 4-Amino-acetanilid die Azoverbindung

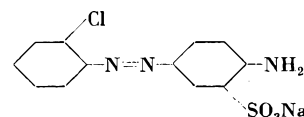


erhalten, die mit dem normalen Kupplungsprodukt aus diazotiertem 4-Amino-acetanilid und Phenol identisch war.

Aus 2-Chlorphenyl-diazo-*syn*-sulfonat und der Diazoniumverbindung von 4-Amino-1-oxalyl-aminobenzol-2-sulfonsäure wurde die Azoverbindung

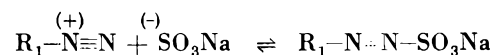


und daraus durch Verseifung die Amino-azoverbindung



gewonnen. Diese beiden Verbindungen dürften nach bisher bekannten Verfahren nur auf sehr umständlichen Wegen zugänglich sein.

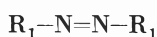
Es war ausgeführt worden, daß die Nebenreaktionen, die nicht zur Bildung der gewünschten Azoverbindung führen, bereits vor oder neben der Bildung der Zwischenstufe $R_1-N=N-SO_2-O-N=N-R_2$ ablaufen. Diese Nebenreaktionen beruhen darauf, daß die Bildung des *syn*-Diazosulfonats ein reversibler Vorgang ist:



Wird die zweite Komponente, also die Diazoniumverbindung $R_2-N \equiv N^{(+)}$ zugegeben, so kann es zur Bildung des Diazosulfonats $R_2-N=N-SO_3Na$ kommen. Bei der

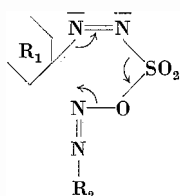
bereits erwähnten (negativ verlaufenden) Umsetzung des Diazosulfonats aus 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure und der Diazoniumverbindung des 4-Nitranilins kommt als weitere Komplikation hinzu, daß das sehr reaktionsfähige 4-Nitrophenyl-diazoniumsalz das Sulfit weitgehend abfängt unter Regenerierung von 2-Diazo-naphthalin-8-sulfonsäure und Bildung von 4-Nitrophenyl-diazo-*anti*-sulfonat. Hierin ist der zweite und wichtigere Grund dafür zu suchen, daß Diazoniumverbindungen der Benzolreihe bei negativer Substitution als zweite Komponente nicht geeignet sind. Die hier mögliche Bildung eines *anti*-Sulfonats kann eine Reaktion im gewünschten Sinn vollständig unterbinden.

Wenn dagegen diese Komplikation nicht eintritt, d. h. wenn das Nebenprodukt $R_2-N=N-SO_3Na$ der *syn*-Reihe angehört, können theoretisch drei Azoverbindungen nebeneinander entstehen:



Es ist aber in den meisten Fällen möglich, durch entsprechende präparative Maßnahmen wenigstens die Bildung der einen unerwünschten Azoverbindung zu unterdrücken.

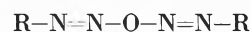
Die Unterscheidung von drei Azoverbindungen wird gegenstandslos, wenn R_1 und R_2 gleich sind, d. h. bei der Langeschen Synthese symmetrischer Azonaphthaline. Hierbei werden vielfach praktisch quantitative Ausbeuten erreicht, ein Hinweis darauf, daß die Weiterreaktion der Zwischenstufe



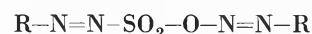
(hier R_1 gleich R_2) glatt verläuft.

In den Formelbildern II und III war der Langeschen Sulfitreaktion die Bildung von *o*-Oxy-azoverbindungen aus Diazonaphthalinen und Soda gegenübergestellt worden. Wegen des in beiden Fällen gleichen Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüsts wurde zu Beginn unserer Untersuchungen mit der Möglichkeit gemeinsamer Vorstufen der beiden Reaktionen gerechnet. Die bisherigen Betrachtungen haben jedoch erkennen lassen, daß das Sulfit bei der Langeschen Reaktion nicht eines von mehreren geeigneten Reduktionsmitteln ist, bei dessen Anwesenheit an Stelle der Oxyazoverbindung die niedrigere Oxydationsstufe (ohne OH-Gruppe) entsteht. Es handelt sich vielmehr bei der Langeschen Reaktion um eine ganz spezifische Reaktion des Sulfits, und zwar bereits in der ersten Stufe.

Wenn damit auch die Frage nach gemeinsamen Vorstufen der beiden gegenübergestellten Reaktionen zu verneinen war, so hat uns doch der vielfach sehr glatte Verlauf der Sodareaktion – aus den gleichen Gründen, wie sie bei der Sulfitreaktion diskutiert wurden – an einen ähnlichen, ebenfalls zyklischen Mechanismus denken lassen. Wir hatten dabei die Vorstellung, daß die eingesetzte Diazoniumverbindung $R-N=N^{(+)}$ durch das Alkali in ein Diazotat $R-N=N^{(-)}-O$ umgewandelt wird, das mit einem zweiten Mol Diazoniumverbindung zu einer Zwischenstufe



zusammentritt, die der bisherigen Zwischenstufe

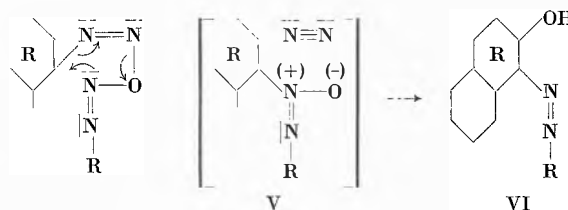


bei der Sulfit-Reaktion an die Seite zu stellen wäre.

Damit würde auch verständlich, warum einige Diazonaphthaline (z. B. 2-Diazonaphthalin-4,8-disulfonsäure) eine Farbstoffbildung erst dann geben, wenn nach dem Verrühren mit Alkali wieder sauer gestellt wird. In diesen Fällen wird die erforderliche gleichzeitige Anwesenheit von Diazotat und Diazoniumverbindung in dem für die betreffende Reaktion optimalen Verhältnis von der Diazotat-Seite her mit Säure leichter erreicht als von der Diazonium-Seite mit Alkali.

Als treibende Kraft für die Weiterreaktion dieser Zwischenstufe ist wiederum der Energiegewinn bei Abspaltung von molekularem Stickstoff anzusehen. Auch hier läßt das Fehlen von Reaktionsprodukten, die an Stelle der ursprünglichen Diazoniumgruppe eine OH-Gruppe tragen (die tatsächlich eintretende OH-Gruppe findet sich ja in der *o*-Stellung zur ursprünglichen Diazoniumgruppe!) darauf schließen, daß bei der Weiterreaktion der Zwischenstufe keine Konkurrenzreaktionen mit Wassermolekülen erfolgen. Vielmehr ist die Vereinigung der beiden Teile, die nach Abspaltung von Stickstoff aus der Zwischenstufe verbleiben, die eindeutig bevorzugte Reaktion.

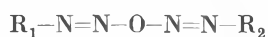
Wir stellen daher auch hier einen Mechanismus mit zyklischer Elektronenverschiebung zur Diskussion:



Die Azoxy-Stufe V ist in Klammern gesetzt, weil sie unter den gegebenen energetischen Bedingungen wohl unmittelbar in die *o*-Oxy-azo-endstufe VI übergeht. Es ist bekannt, daß Azoxy-naphthaline schon durch Licht

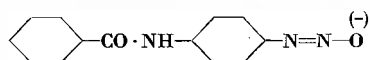
sehr leicht in Oxy-azo-naphthaline umgewandelt werden⁷.

Der vorgeschlagene Mechanismus läßt eine Möglichkeit sehen, sich von der Beschränkung auf einen symmetrischen Verlauf der Reaktion freizumachen. (Die Begriffe Symmetrie und Asymmetrie sollen sich hier lediglich auf das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst der *o*-Oxy-azoverbindungen beziehen.) Durch Umsetzung eines Diazotats der Benzolreihe $R_1-N=N-O^{(-)}$ mit einer Diazoniumverbindung der Naphthalinreihe $R_2-N=N^{(+)}$ sollte über eine jetzt unsymmetrische Zwischenstufe

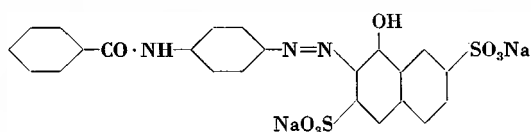


eine Oxy-azo-verbindung erhalten werden, die einen Benzolkern und einen Naphthalinkern enthält.

Als Diazoniumkomponente wurde 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure verwendet, deren symmetrische Reaktion Formel I zeigt. Die Diazotatkomponente der Benzolreihe $R_1-N=N-O^{(-)}$ sollte so beschaffen sein, daß das unsymmetrische Reaktionsprodukt sich in der Löslichkeit vom symmetrischen deutlich unterscheidet. Weiter sollte nach den Erfahrungen bei der Sulfit-Reaktion das Diazotat der *syn*-(*cis*) Reihe angehören. Aus diesen Gründen wurde das aus 4-Benzoylamido-1-aminobenzol

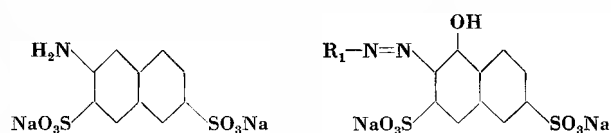


in alkalischer Lösung vorgelegt und mit 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure versetzt. In wenigen Minuten war die unter lebhafter Stickstoffentwicklung verlaufende Farbstoffbildung beendet. Hauptreaktionsprodukt war der unsymmetrische Farbstoff

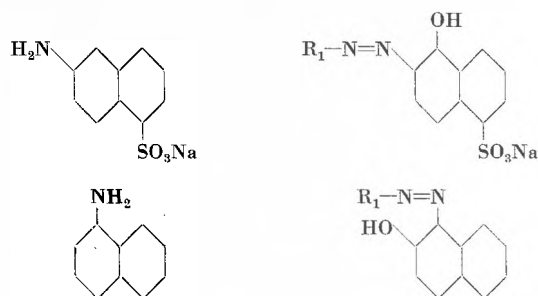


der sich mit dem entsprechenden Kupplungsprodukt aus 1-Naphthol-3,7-disulfonsäure als identisch erwies. Die Ausbeute kam der bei der Kupplung erreichten sehr nahe. Von der symmetrischen Azoverbindung (gemäß Formel I) entstand nur eine geringe Menge, die leicht abgetrennt werden konnte.

In ähnlicher Weise wurden mit dem gleichen *syn*-Diazotat die folgenden, rechts aufgeführten Oxy-azofarbstoffe erhalten, wenn als zweite Komponente die Diazoniumverbindung der jeweils links aufgeführten Aminonaphthalinverbindung verwendet wurde.

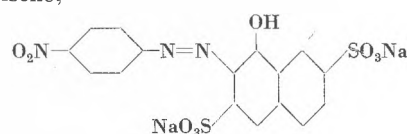


⁷ Chem. Ber. 45 (1912) 3426.



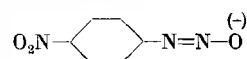
Eine Überraschung ergab die Gegenprobe mit Diazotaten $R_1-N=N-O^{(-)}$ der *anti*-(*trans*)-Reihe. Sie zeigten gegenüber den *syn*-Diazotaten keinen großen Unterschied, im Gegensatz zu der Situation bei der Sulfit-Reaktion, bei der ja die *syn*-Sulfonate gegenüber den *anti*-Sulfonaten deutliche Vorteile zeigten.

Bei Zugabe von 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure zu einer alkalischen Lösung von 4-Nitrophenyl-*anti*-diazotat entstand unter Stickstoffentwicklung neben der symmetrischen Oxy-azo-verbindung (Formel I) die unsymmetrische,

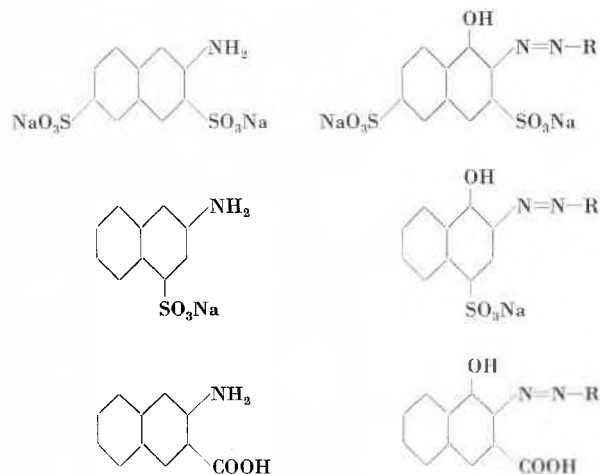


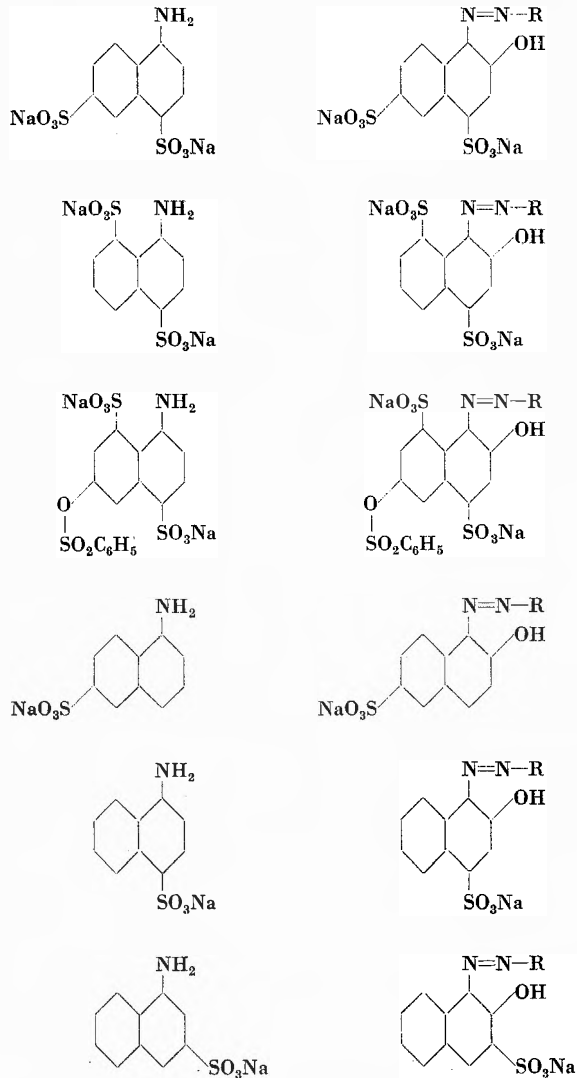
hier allerdings nur mit einer Ausbeute von 33%. Sie ist identisch mit dem Anteil an *o*-Oxy-azofarbstoff, der bei der Kupplung von diazotiertem 4-Nitranilin mit 1-Oxy-naphthalin-3,7-disulfonsäure neben viel *p*-Oxyazofarbstoff entsteht.

In ähnlicher Weise wurden aus der *anti*-Diazotatkomponente



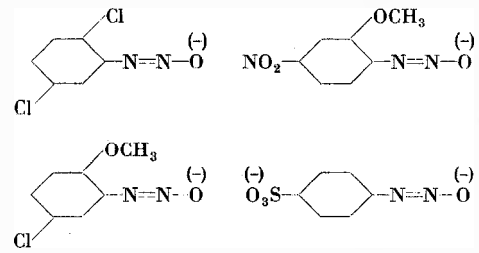
die in der folgenden Zusammenstellung rechts aufgeführten Oxy-azo-farbstoffe erhalten, wenn als zweite Komponente die Diazoniumverbindung der jeweils links aufgeführten Aminonaphthalin-Verbindung eingesetzt wurde.





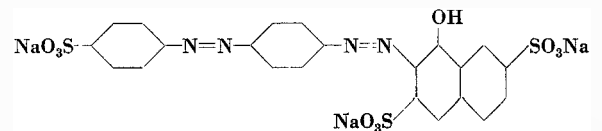
Weitere analoge Umsetzungen wurden mit 2,5-Dichlorphenyl-*anti*-diazotat, 2-Methoxy-4-nitrophenyl-*an*-

ti-diazotat, 2-Methoxy-5-chlorphenyl-*anti*-diazotat und mit 4-Sulfophenyl-*anti*-diazotat



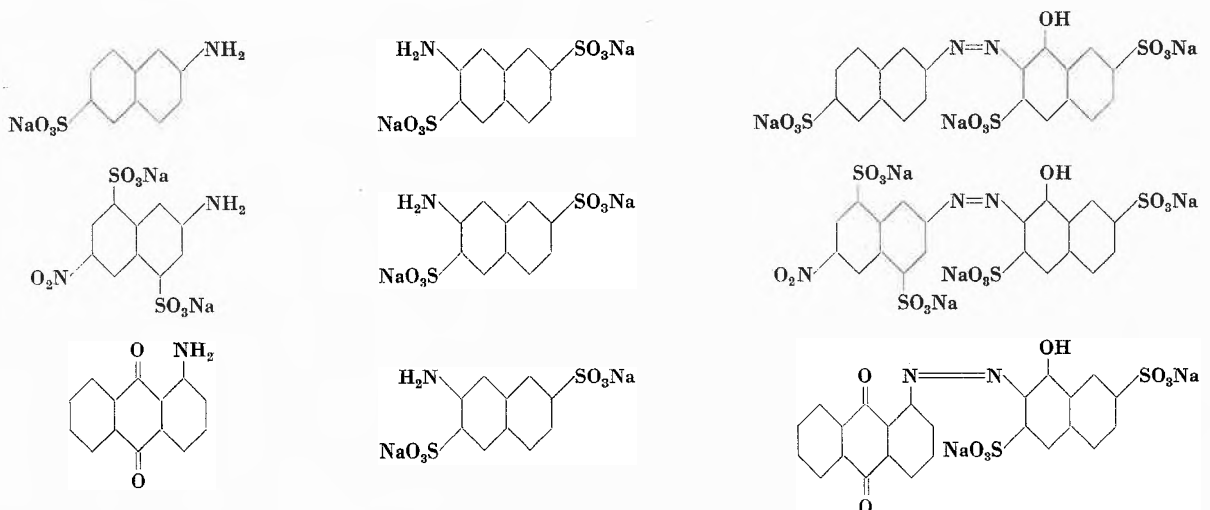
durchgeführt. Im letzteren Fall wurden die gleichen *o*-Oxyazo-Verbindungen auch mit 4-Sulfophenyl-*syn*-di-azotat erhalten.

Neben den Diazotaten aus einfachsten Benzolabkömmlingen, z. B. aus Anilin oder *o*-Anisidin, konnten auch komplizierter aufgebaute Amine der Benzolreihe, z. B. Dehydrothioltoluidin-disulfonsäure oder 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure über ihre Diazotate in ähnlicher Weise umgesetzt werden. So bildet das Diazotat des zuletzt aufgeführtenamins mit 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure den Disazofarbstoff



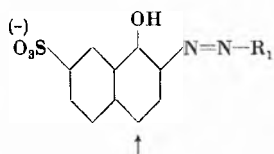
Bei der Kombination von Diazotaten der Naphthalinreihe mit Diazoniumverbindungen der Naphthalinreihe können ebenfalls unsymmetrische Oxy-azo-Verbindungen erhalten werden.

In den folgenden Beispielen ist das der Diazotatkomponente zugrunde liegende Amin in Spalte 1, das der Diazoniumverbindung zugrunde liegende Amin in Spalte 2 aufgeführt.



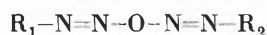
Wie das letzte Beispiel zeigt, sind auch Diazotate der Anthrachinonreihe für die Umsetzung geeignet.

Bei einigen der so erhältlichen 1-Oxy-naphthalin-azo-farbstoffen, z. B.



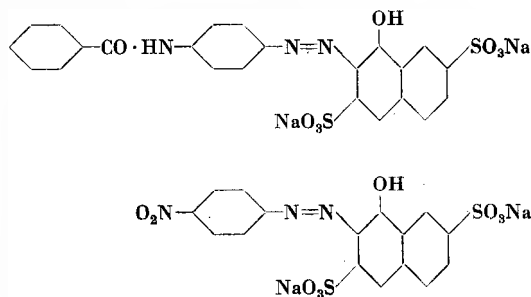
(aus Diazotat $R_1-N=N-O$ und 2-Diazonaphthalin-7-sulfonsäure) kann in sekundärer Reaktion durch noch vorhandene Diazoverbindung eine zweite Azogruppe in *para*-Stellung zur gebildeten Oxy-Gruppe eintreten. In diesen Ausnahmefällen treten aber auch bei der üblichen Farbstoffherstellung Schwierigkeiten auf, indem die normale Kupplung der betreffenden 1-Oxy-naphthaline primär überwiegend *para*-Kupplung, daneben *ortho*-Kupplung und Doppelkupplung liefert. Nach dem neuen Verfahren tritt der einfache *para*-Oxy-azofarbstoff überhaupt nicht auf; einer Neigung des primär gebildeten *ortho*-Oxy-azofarbstoffs zur Weiterkupplung kann durch Erhöhung der Diazotat-Komponente $R_1-N=N-O$ und rechtzeitiges Abbrechen der Reaktion begegnet werden.

Es fällt auf, daß in allen bisher aufgeführten Fällen die Oxygruppe in einen Naphthalinkern eintritt, und zwar in *ortho*-Stellung zur ursprünglichen Diazoniumgruppe. Dieser Sachverhalt könnte damit in Zusammenhang gebracht werden, daß als Diazoniumkomponente $R_2-N=N$ in allen bisherigen Fällen ein Naphthalinderivat eingesetzt wurde, während das Diazotat $R_1-N=N-O$ auch anderen Ringsystemen angehören konnte. Das würde bedeuten, daß die Oxygruppe in den Kern eintritt, der zur Diazoniumkomponente gehört. Dem steht aber entgegen, daß die angenommene Zwischenverbindung



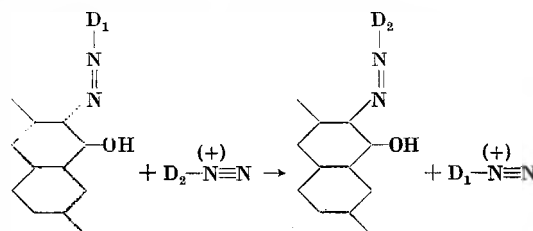
eine solche Vorrangstellung der Diazoniumkomponente nicht erkennen läßt, denn die gleiche Zwischenverbindung sollte auch aus einem Diazotat $R_2-N=N-O$ und einer Diazoniumkomponente $R_1-N=N$ erwartet werden. Es müßte also das zur bisherigen Arbeitsweise umgekehrte Verfahren, nämlich die Umsetzung eines Diazotats der Naphthalinreihe mit einer beliebigen Diazoniumverbindung, zur Bildung der gleichen *o*-Oxy-azoverbindungen führen. Dies ist tatsächlich der Fall.

Das Diazotat aus 2-Diazonaphthalin-3,7-disulfonsäure ergibt mit den Diazoniumverbindungen aus 4-Benzoylamido-1-aminobenzol und 4-Nitranilin die Oxyazoverbindungen

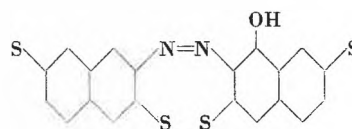


die bereits nach dem ersten Verfahren erhalten wurden. In ähnlicher Weise konnten auch andere Diazotate der Naphthalinreihe mit verschiedenartigen Diazoniumverbindungen umgesetzt werden. Dabei hat sich ergeben, daß bei stöchiometrischem Einsatz die Mengenverhältnisse von unsymmetrischem und symmetrischem Reaktionsprodukt bei beiden Arbeitsweisen verschieden sind, so daß in bestimmten Fällen das zweite, in anderen Fällen das erste Verfahren das vorteilhaftere ist.

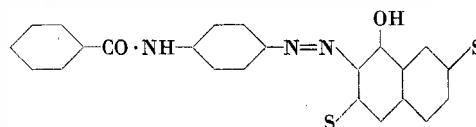
Besonders gegen das zweite Verfahren kann nun der Einwand erhoben werden, daß hier die Umkupplungsreaktion hereinspielt, d. h. die Verdrängung eines Diazoniumrestes $D_1-N=N$ durch einen zweiten $D_2-N=N$



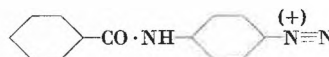
Man könnte nämlich so argumentieren, daß die alkalisch vorgelegte Naphthalinkomponente primär weitgehend in die symmetrische Oxyazoverbindung, etwa



übergeht und daß die unsymmetrische Oxyazoverbindung, etwa



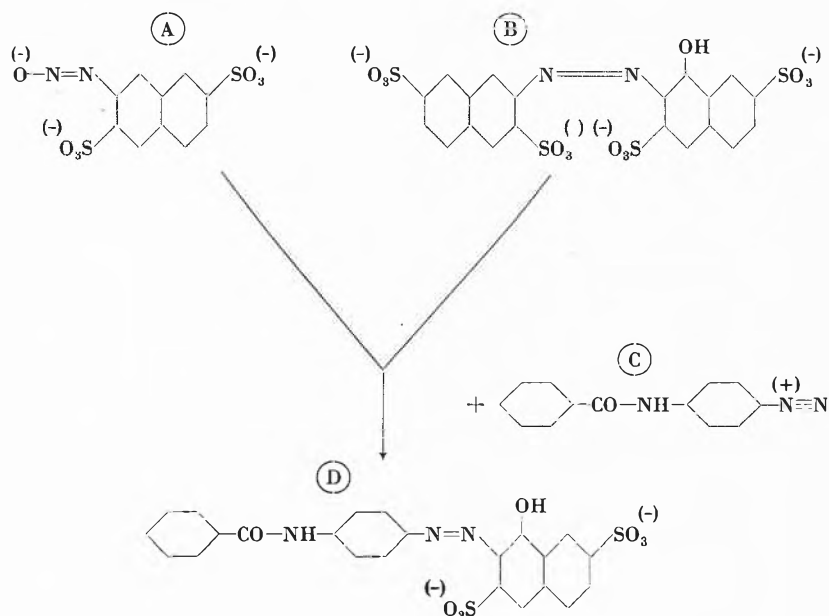
ihre Entstehung lediglich der Umkupplung durch die später zugesetzte zweite Komponente, hier speziell



verdankt.

Diese Umkupplung ist in unserem speziellen und auch in anderen, hier interessierenden Fällen durchführbar. Sie ist allerdings an einen bestimmten pH-Bereich gebunden, nach unten deswegen, weil für die Umkupplung (ebenso wie für die normale Kupplung) die Naphtholat-Dissoziationsstufe erforderlich ist, nach oben deswegen, weil die Diazoniumkomponente als Diazotat abgefangen wird.

Zur Entscheidung der Frage, ob die unsymmetrische Verbindung *D*



unmittelbar oder durch Umkupplung entsteht, wurde das Diazotat *A* und im Parallelversuch die korrespondierende Menge des symmetrischen Farbstoffes *B* in alkalischer Lösung mit der zweiten Komponente *C* behandelt.

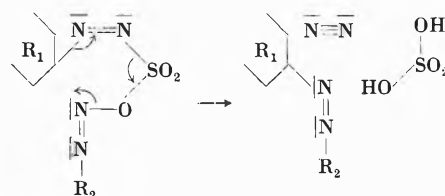
In dem für die Umkupplung optimalen pH-Bereich entstand von dem unsymmetrischen Farbstoff *D* im zweiten Fall eine deutlich geringere Menge als im ersten Fall. Unterhalb und oberhalb dieses pH-Bereichs konnte die Synthese nach der ersten Anordnung auch dann noch durchgeführt werden, wenn nach der zweiten Anordnung keine Umkupplung mehr erfolgte.

Mit anderen Komponenten konnte in einem pH-Bereich, in dem die symmetrische Reaktion nur in unbedeutendem Maß abläuft, der unsymmetrische Farbstoff in guter Ausbeute erhalten werden.

Damit ist die Realität der direkten Synthese von unsymmetrischen Oxyazoverbindungen aus Diazotat und Diazoniumverbindung gesichert. Die Endstufe kann zwar über eine Umkupplung entstehen, braucht es aber nicht.

Von der präparativen Seite wird man die Umkupplung nur begrüßen. Sie bietet, als zusätzliche Operation ausgeführt, sogar die Möglichkeit, in bestimmten Fällen das unerwünschte symmetrische Reaktionsprodukt in das gewünschte unsymmetrische umzuwandeln.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Bei der Sulfid-Reaktion steht im Mittelpunkt die irreversible Umwandlung einer Zwischenstufe

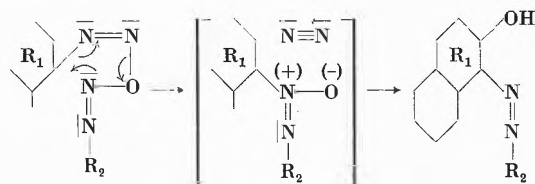


nach einem zyklischen Mechanismus. Die Zwischenstufe ist aus einem Diazo-Sulfonat und einer Diazoniumverbindung zusammengesetzt. Die Begrenzung des Anwendungsbereiches ergibt sich aus den beiden Forderungen:

Diazosulfonat: in der Regel *syn-Reihe*,
Diazoniumverbindung: Naphthalinderivat oder positiv substituiertes Benzolderivat.

Die Bedeutung des Verfahrens ist vor allem darin zu sehen, daß zur Darstellung unsymmetrischer Azoverbindungen, die auf dem Kupplungsweg nicht zugänglich sind, nur sehr unbefriedigende Methoden zur Verfügung stehen. Das neue Verfahren wird selbst in weniger glatt verlaufenden Fällen vorzuziehen sein, zumal die Ausführung sehr einfach ist.

Bei der zweiten betrachteten Hauptreaktion handelt es sich um die irreversible Umwandlung einer andersartigen Zwischenstufe



nach einem ähnlichen Mechanismus. Die postulierte Zwischenstufe ist aus einem Diazotat und einer Diazoniumverbindung zusammengesetzt, wobei eine dieser beiden Komponenten der Naphthalinreihe angehören muß. Nach der vorgeschlagenen Formulierung wird der mit dem Naphthalinkern (hier R_1) verbundene Stickstoff abgespalten; an dieser Stelle darf auch *syn*-Konfiguration erwartet werden. Dagegen sollte ein als Benzolderivat (hier R_2) eingesetztes Diazotat keiner Beschränkung hinsichtlich der sterischen Zuordnung unterliegen, wie jetzt rückblickend bestätigt werden kann.

Die Hauptbedeutung dieses zweiten Verfahrens liegt darin, daß auch solche Oxy-azoverbindungen hergestellt werden können, für die die erforderlichen Kupplungs-

komponenten entweder fehlen oder nicht zur gewünschten *ortho*-Kupplung führen.

Beide Synthesen sind in der Einfachheit ihrer Durchführung und in der Anspruchslosigkeit der erforderlichen Reagenzien der Kupplungsreaktion von Diazoverbindungen vergleichbar. Während aber die Kupplungsreaktion eine elektrophile aromatische Substitution durch die Diazokomponente darstellt, laufen die beiden hier vorgeschlagenen Formulierungen auf eine nucleophile aromatische Substitution durch eine Diazokomponente hinaus. Unabhängig von der endgültigen Auffassung über den Ablauf der besprochenen Synthesen bleibt festzuhalten, daß auch hier wieder die außerordentliche Wandlungsfähigkeit der aromatischen Diazoverbindungen zum Ausdruck kommt.