

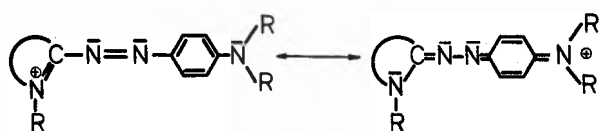
Neue Synthesen für Diazastyrylfarbstoffe

Von H. BAUMANN und J. DEHNERT

Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Die von S. HÜNIG entdeckte Synthese heterozyklischer Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung eröffnete den Weg in das Gebiet der Diazastyrylverbindungen, die in den letzten Jahren neben rein wissenschaftlichem Interesse auch technische Bedeutung erlangt haben.

Von der Hünig-Synthese ausgehende, im Azolaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchgeführte Entwicklungsarbeiten ergaben weitere Erkenntnisse über das reaktive Verhalten dieser Farbstoffklasse und neue Möglichkeiten für ihre Herstellung, über die im folgenden berichtet wird.

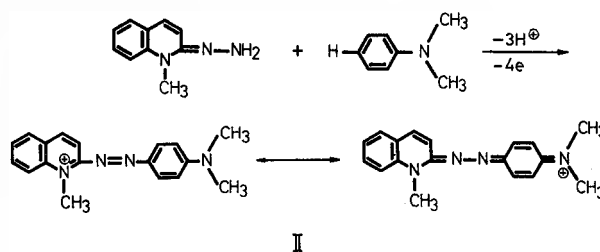


I

Diazastyrylfarbstoffe der allgemeinen Formel I sind zugleich Azo- und Polymethinverbindungen. Man kann sie formal als Azofarbstoffe registrieren, in denen die Azogruppe einen quartären Heterozyklus mit einem isozyklischen Amin verbindet. Die Betrachtung beider Grenzformen läßt das Strukturprinzip der Polymethinfarbstoffe erkennen, da die in den Formeln wechselseitig auftretenden Onium-Stickstoffatome durch eine ungradzahlige Atomkette konjugierter Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Nach W. KÖNIG nennt man Polymethinverbindungen, die sowohl einen heterozyklischen als auch einen isozyklischen Molekülteil enthalten, Styrylfarbstoffe. Die hier zu betrachtenden aza-analogen

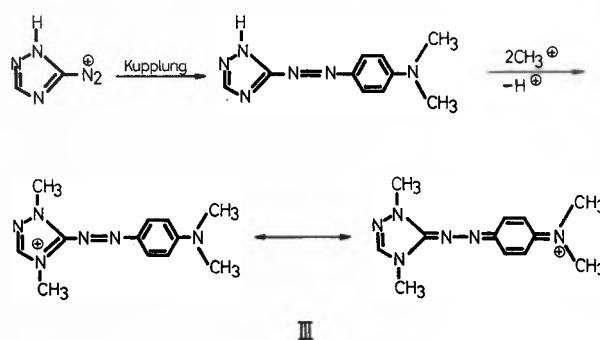
Verbindungen kann man somit als Diaza-Styrylfarbstoffe bezeichnen. Für ihre Herstellung sind bisher vor allem zwei Wege eingeschlagen worden:

1. die bereits erwähnte oxydative Kupplung nach HÜNIG durch gemeinsame Dehydrierung heterozyklischer Hydrazone eines bestimmten Strukturprinzips mit aromatischen Aminen, z. B.:



II

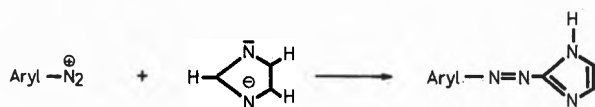
2. die Diazotierung heterozyklischer Amine, Kupplung mit isozyklischen Aminen und nachfolgende Quaternierung, z. B.:



III

Beide Verfahren, die mit einer Vielzahl von Heterozyklen durchführbar sind, verwenden den Heterozyklus in Form der Hydrazon- oder Diazoverbindung als elektrophile Komponente und das aromatische Amin als nucleophile Kupplungskomponente.

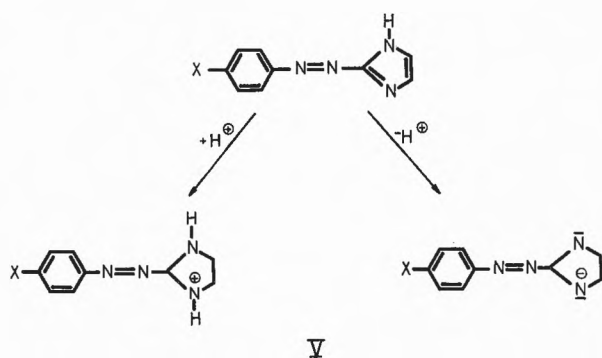
Wir betrachteten nunmehr die Möglichkeit, heterozyklische Azofarbstoffe auf dem umgekehrten Weg herzustellen, d. h. den isozyklischen Molekülteil als Diazokomponente in den Farbstoff einzuführen. Als Kupplungskomponenten benötigen wir somit heterozyklische Verbindungen, die in Nachbarstellung zum Ringstickstoffatom koppeln. Das Verfahren sollte den Vorteil bieten, die Farbstoffsynthesen mit den in großer Vielzahl zugänglichen und glatt diazotierbaren isozyklischen Aminen durchzuführen. Dagegen sind Heterozyklen mit kuppelungsfähiger α -Stellung selten und synthetisch schwierig zugänglich. Lediglich das Imidazol mit seinen in 4- oder 5-Stellung substituierten Derivaten nimmt eine Sonderstellung ein. Mit diesen Verbindungen wurden daher die Versuche begonnen.



IV

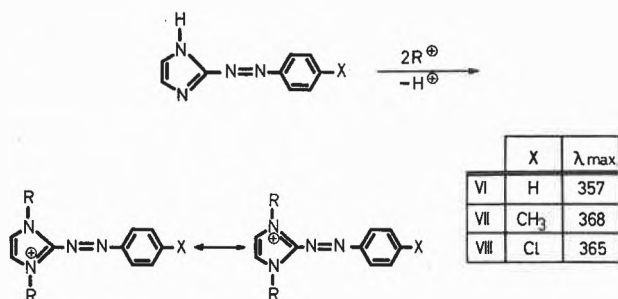
2-(Arylazo)-imidazolverbindungen (IV) sind bereits in der Literatur beschrieben. Zur einheitlichen Kupplung sind bestimmte Bedingungen einzuhalten, da auch isomere Kupplungsprodukte sowie Dis- und Trisazoverbindungen entstehen können. Die Tendenz zu derartigen Nebenreaktionen wird außerdem durch die Art der eingesetzten Diazoverbindung wie auch durch die Substitution des Imidazols beeinflusst.

Zum Studium der Kupplungsbedingungen und der nachfolgenden Quaternierung wurden vorerst die einfachen Diazoverbindungen aus Anilin, Toluidin, Chloranilin u. a. verwendet, die die gewünschten Azoverbindungen in ausgezeichneter Ausbeute ergaben. Diese auxochromen 2-(Arylazo)-imidazolverbindungen V ($X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$) sind von schwach gelber Farbe und haben amphoteren Charakter. Mit starken Säuren tritt Protonierung ein, mit starken Basen bildet sich das

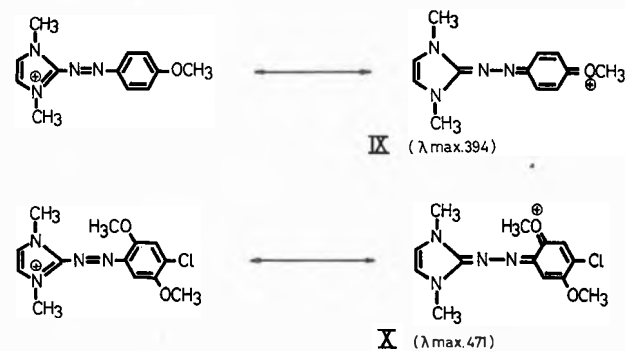


Farbstoffanion. Die Farbe wird in beiden Fällen intensiver, ohne daß sich der Farbton wesentlich verändert.

Aus den Kupplungsprodukten V erhielten wir durch Alkylierung in Gegenwart säurebindender Mittel die wasserlöslichen Quartärsalze VI bis VIII, die – abgesehen von der Amidinium-Mesomerie – Polyencharakter haben und wie die Kupplungsprodukte nur schwach gelbe

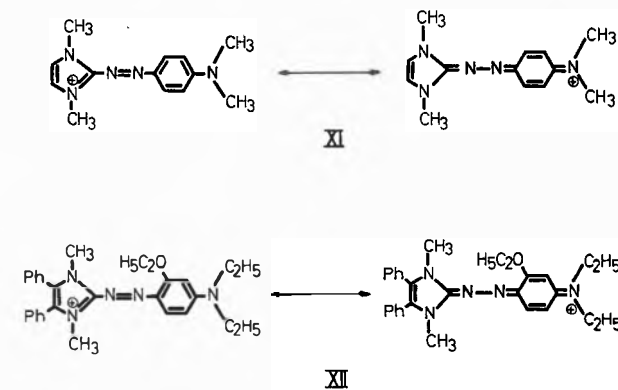


Farbe aufweisen. Führt man eine Alkoxygruppe in das Molekül ein, so wird die Ausbildung einer Oxoniumstruktur ermöglicht. Diese verleiht der Verbindung IX Polymethincharakter, der sich koloristisch in erhöhter Farbstärke und Rotverschiebung der Nuance ausdrückt. Die Verbindung X zeigt, daß eine zur Azogruppe *ortho*-stän-



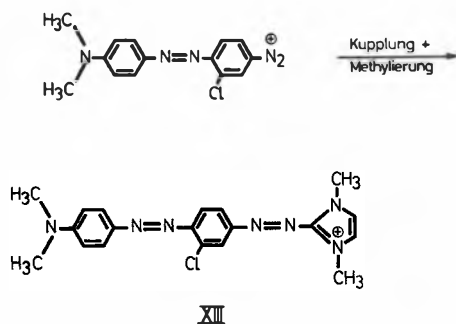
dige Methoxygruppe ebenfalls bathochrom wirkt. Der Effekt ist zwar gering, die Verkürzung der Polymethinkette wird im vorliegenden Fall durch die zweite Methoxygruppe überkompensiert.

Die intensiv gelbstichig bis blautichig roten Diazostyrylfarbstoffe der Imidazolreihe werden erhalten, wenn man von Monodiazoverbindungen der *p*-Phenylendi-

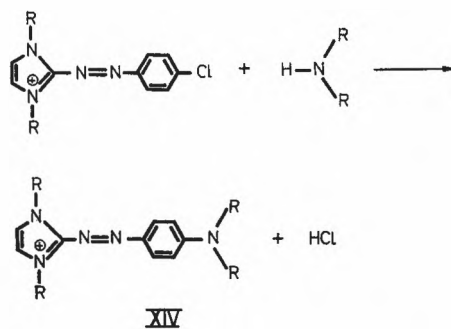


aminderivate ausgeht. So entsteht aus *p*-Aminodimethylanilin der rote Farbstoff XI. Weitere Substituenten an den Ringsystemen verschieben die Nuancen nach Violett bis Blauviolett (XII).

Schließlich werden auch blaue bis grünblaue Farbstoffe (XIII) erhalten, wenn man *N*-substituierte *p*-Aminoazobenzol-*p'*-diazoverbindungen zur Kupplung einsetzt.



Die weitere Bearbeitung der Diazastyrylfarbstoffe des Imidazols wurde durch folgende Beobachtung entscheidend gefördert. Wir stellten fest, daß Quartärsalze des 2-(4-Chlorphenylazo)-imidazols sehr leicht mit Aminen reagieren, wobei das Chloratom gegen die Aminreste ausgetauscht wird (XIV) und rote Diazastyrylfarbstoffe entstehen.

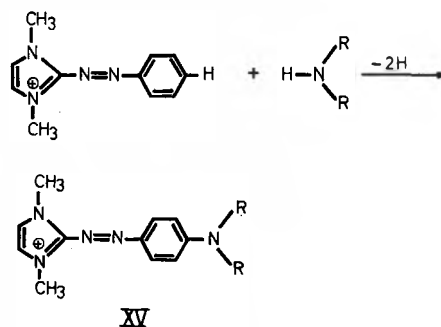


Die Umsetzung verläuft besonders glatt mit sekundären aliphatischen Aminen. Ohne Verdünnungsmittel tritt bereits beim Zusammengeben der Komponenten die Reaktion ein und verläuft unter Wärmeentwicklung zu Ende. In Lösungsmitteln genügt leichtes Erwärmen, um die Reaktion in Gang zu bringen. Schwächer basische Amine, insbesondere die der aromatischen Reihe, erfordern energiereichere Umsetzungsbedingungen oder tertiäre Amine als Katalysatoren.

Die Aminierungsreaktion ist jedoch nicht auf die Substitution von Halogenatomen begrenzt. Sie läßt sich allgemein mit anionisch abspaltbaren Substituenten, wie Hydroxyl-, Alkoxyl-, Sulfonsäure- oder Sulfonsäureestergruppen, durchführen.

Schließlich fanden wir, daß auch der Grundkörper dieser Reihe, das 2-(Phenylazo)-imidazol als Quartärsalz in

Gegenwart dehydrierender Mittel mit Aminen reagiert (XV) und wiederum die gleichen Diazastyrylfarbstoffe liefert.



Wir waren nunmehr in der Lage, aus zahlreich und einfach zugänglichen Ausgangsprodukten in glatter Reaktion eine Vielfalt von Farbstoffen dieser Reihe zu synthetisieren und so den koloristischen Anforderungen an Nuance, Echtheitseigenschaften und färberischem Verhalten zu genügen. Überdies ermöglicht dieses Verfahren, für farbtheoretische Untersuchungen weitgehend lückenlose Reihen an Versuchsmaterial aufzubauen.

Die Versuchsreihen der folgenden Tabellen sollen die Variationsmöglichkeiten des neuen Aminierungsverfahrens veranschaulichen (die Spektren wurden in wäßriger Lösung bei *pH* 5,0 aufgenommen).

Tabelle 1

$[F]_2^+$ $[ZnCl_4]^{2-}$	X	λ max.	$E \cdot 10^3$	Nr.
	H	357	21,9	VI
	CH ₃	368	24,0	VII
	Cl	365	25,4	VIII
	-OCH ₃	394	26,5	IX
	-HN-COCH ₃	394	31,7	XVI
	Cl	358	16,5	X
		471	12,5	
	-OCH ₃	365	11,1	XVII
		489	23,2	

Tabelle 1 enthält in der Gruppe A die bereits genannten auxochromfreien Quartärsalze. Die Verbindungen der Gruppen B und C sind Farbsalze, die Substituenten mit an der Mesomerie teiligem π -Elektronenpaar enthalten, ohne dadurch ausgesprochenen Polymethincharakter zu besitzen. Die Spektren der Abb. 1 zeigen für die Gruppen A und B ein gleichförmiges Maximum im Ultraviolett, das in das sichtbare Gebiet hinübergeht. Die Gruppe C hat Doppelbanden, die wohl mit der Wechselwirkung der beiden Auxochrome in Zusammenhang stehen. Ferner haben alle Verbindungen eine schwache Bande im Gebiet von 250 $m\mu$, die der Amidiniumstruktur des Heterozyklus zuzuordnen ist.

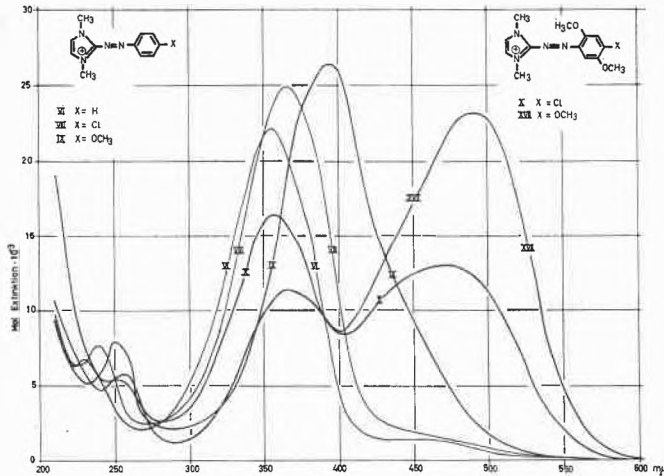
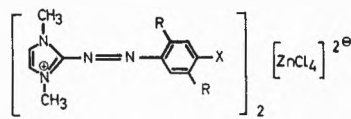


Abb. 1

Die Diazastyrilfarbstoffe der Tabelle 2 wurden aus den Quartärsalzen VIII und X durch Aminierung hergestellt. Ihrem Polymethincharakter entspricht die starke Farbtonverschiebung und -verstärkung im Ver-

Tabelle 2



X	R = H		Nr.	R = OCH ₃		Nr.
	λ_{max}	$E \cdot 10^{-3}$		λ_{max}	$E \cdot 10^{-3}$	
	504	37,0	XVII	524	32,5	XXI
	522	48,2	XI	541	49,3	XXII
	527	46,0	XIX	535	40,5	XXIII
	531	45,0	XX	551	49,0	XXIV

gleich mit den Ausgangsverbindungen. Die Farbstoffe der Kolonne R = H wurden nach steigendem λ_{max} angeordnet. Die bathochrome Verschiebung ist, wie auch bei weiteren untersuchten Verbindungsreihen festgestellt

Tabelle 3

$\left[\text{F}^- \right]_2$	$\left[\text{ZnCl}_4 \right]^{2-}$	X	λ_{max}	Nr.
			526	XXV
			526	XXVI
			532	XXVII
			527	XXVIII
			542	XXIX

wurde, der Basizität der ankondensierten Amine proportional. Die Kolonne R = OCH₃ zeigt indessen, daß sterische Effekte neben gleichzeitiger Extinktionsanomalie diese Reihenfolge ändern können.

Die Umsetzung der Verbindung X mit aromatischen Aminen ergab die Farbstoffe der Tabelle 3, deren Nuancen sich vom Bordeaux bis zum Blauviolett erstrecken und somit gegenüber den mit aliphatischen Aminen erhaltenen Farbstoffen einen stark bathochromen Effekt aufweisen. Die Spektren der Abb. 2 zeigen jedoch, daß die Absorption beider Verbindungsreihen im gleichen

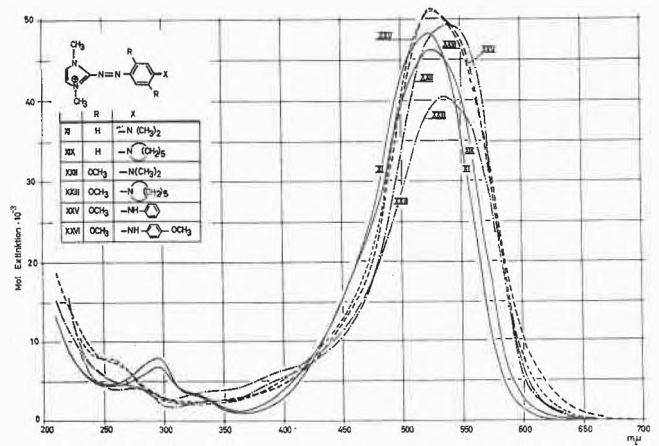
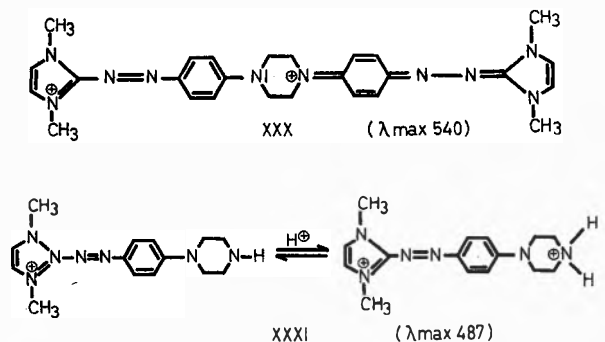


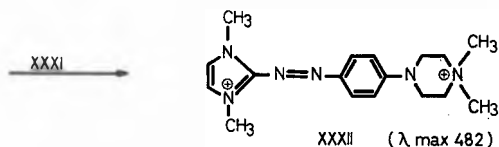
Abb. 2

Bereich liegt. Das durch die Arylaminogruppen erweiterte π -Elektronensystem bewirkt somit keinen zusätzlichen bathochromen Effekt. Die koloristische Blauverschiebung wird durch Verbreiterung der Banden hervorgerufen.

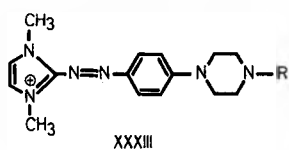
Weitere Versuche galten der Umsetzung reaktiver Imidazolfarbstoffe mit Diaminen. Mit Piperazin kann man ein oder zwei Farbstoffmoleküle zur Reaktion bringen. Das bordeauxrote 1:2-Kondensationsprodukt XXX stellt formal eine Molekülverdoppelung des die Dimethylaminogruppe enthaltenden Farbstoffs XI dar, ist jedoch deutlich bathochromer als dieser. Die Verbindung der beiden Molekülhälften durch Alkylgruppen scheint demnach die Elektronenverteilung in den beiden Molekülhälften durch elektrostatische Kopplung zu beeinflussen.



Das 1:1-Kondensationsprodukt XXXI ist ebenfalls rot, verändert sich im Farbton jedoch bereits mit schwachen Säuren durch Protonierung der externen Iminogruppe reversibel nach Orangerot. Dieser hypsochrome Effekt entspricht der bereits erwähnten Regel, daß die durch Aminierung erzielte bathochrome Verschiebung der Basizität des ankondensiertenamins proportional ist. Die Festlegung dieser hypsochromen Form des Piperazinfarbstoffes erfolgt durch Methylierung zur Tetraalkylammoniumgruppe in Verbindung XXXII, deren Farbton nunmehr in weiten Grenzen pH-unabhängig ist.

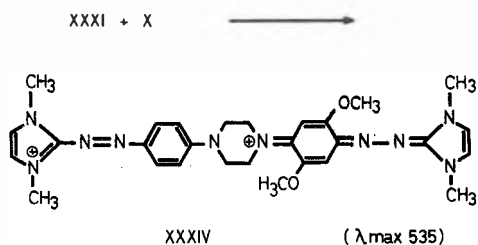


R	λ_{\max}
-COCH ₃	509
-CO-C ₆ H ₅	507
-SO ₂ -C ₆ H ₅	503
-C ₆ H ₅	510



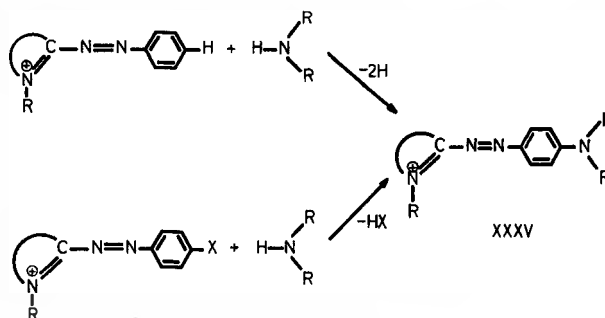
Die externe Iminogruppe des Piperazinfarbstoffes XXXI kann ferner durch Acylierung abgewandelt werden (XXXIII). Der dadurch bewirkte bathochrome Effekt ist der Säurestärke des eintretenden Acylrestes proportional. Eine ähnliche Farbtonverschiebung bewirkt der basizitätsvermindernde Arylrest.

Schließlich läßt sich der Piperazinfarbstoff XXXI auch mit chromophoren elektrophilen Agenzien umsetzen, z. B. mit 2,4-Dinitrochlorbenzol oder nochmals mit reaktiven Imidazolazoverbindungen. Im letzteren Fall erhält man unsymmetrische 1:2-Kondensationsprodukte z. B. den Farbstoff XXXIV.

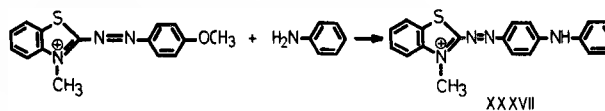
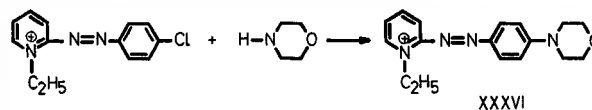


Um den Mechanismus der Aminierung zu klären, untersuchten wir die Möglichkeit, diese Reaktion auf analoge Verbindungstypen anzuwenden. Nimmt man an, daß die energetisch begünstigte Polymethinstruktur des entstehenden Diazostyrylfarbstoffes die treibende Kraft der Reaktion ist, so müßte die Aminierung auch mit Arylazoverbindungen anderer Heterozyklen auszuführen sein. Ferner sollten die den Azofarbstoffen entsprechenden Äthylenverbindungen ebenfalls mit Aminen reagieren und Styrylfarbstoffe ergeben.

In der Tat zeigte sich, daß ganz allgemein quartäre heterozyklische Arylazoverbindungen mit Aminen umgesetzt werden können (XXXV) und daß die Reaktionsfähigkeit der quartären Azoverbindungen der Basizität der Heterozyklen umgekehrt proportional ist.



Typische Beispiele für diese Umsetzungen sind der violette Pyridinfarbstoff XXXVI und der blaue Thiazolfarbstoff XXXVII, für deren reaktive Ausgangsverbindungen andere, hier nicht näher zu erörternde Synthesewege eingeschlagen wurden.

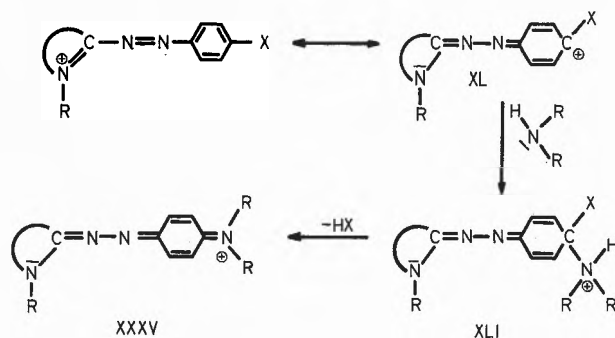


Dagegen konnten die erwähnten Styrylfarbstoffe XXXVIII nicht in gleicher Weise durch Aminierung entsprechender Ausgangsverbindungen erhalten werden.



Auch diejenigen Quartärsalze, in denen der aromatische Kern direkt mit dem Heterozyklus verbunden ist und die zu dem bereits bekannten polymethinartigen Verbindungstyp IXL führen sollten, waren nicht mit Aminen zur Umsetzung zu bringen. Die Azogruppe ist somit neben dem Heterozyklus mitbestimmend für den elektrophilen Charakter der Quartärsalze.

Diese Begrenzung der Anwendungsbreite läßt für den Reaktionsmechanismus der Aminierung folgende Deutung zu: Es liegen Verbindungen vor, die ein durch einen quartären Heterozyklus und eine Azogruppe für eine nucleophile Substitution aktiviertes Kohlenstoffatom im



aromatischen Kern enthalten. Die Tendenz der Azogruppe zum Übergang in die Azinstruktur und der Einfluß der Basizität des Heterozyklus auf die Reaktivität der Ausgangsverbindungen führen zu dem Schluß, daß

der reaktiven Form die Carbeniumstruktur XL zukommt. Diese vereinigt sich mit dem nucleophilen Amin zur additiven Zwischenstufe XLI, aus der dann durch Abspaltung von HX der Diazastyrylfarbstoff XXXV entsteht. Der Ausbildung der Carbeniumstruktur XL steht lediglich die Aromatisierungstendenz des isozyklischen Kerns entgegen. Die Erniedrigung seines Redoxpotentials sollte daher die Reaktivität der Ausgangsverbindungen weiter erhöhen. Dies trifft tatsächlich für die zwei Methoxygruppen enthaltende Verbindung X zu, die sich besonders für die Umsetzung mit den reaktionsträgeren aromatischen Aminen eignet (Tabelle 2).

Schließlich ist noch der Einfluß des anionisch abspaltbaren Restes X auf den Ablauf der Reaktion zu betrachten. Bereits der qualitative Vergleich zeigt, daß der Austausch des Fluoratoms gegen Amine mit viel höherer Geschwindigkeit verläuft als der des Chloratoms. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Additionsmechanismus der Reaktion.

Die optischen Messungen wurden von Herrn Dr. W. LUCK im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchgeführt.