

Über Formazylverbindungen XIV¹ – *o*-hydroxylierte Formazane durch Kupplung von Arylhydrazonen mit *o*-Chinondiaziden*

Von W. RIED und W. KUNKEL²

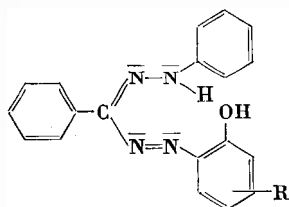
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Summary

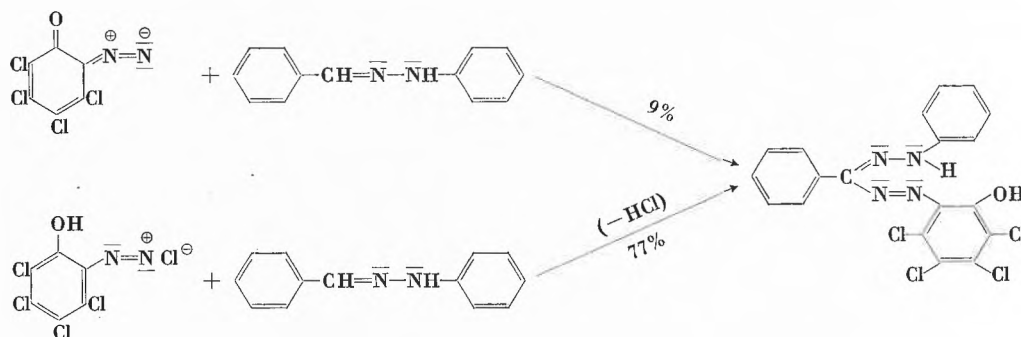
The coupling of *o*-Benzochinondiazids with Benzaldehydphenylhydrazone is described. At several examples the influence of the substituents in the Formazyl-compounds for the indicative property is discussed.

Es wird die Kupplung von *o*-Benzochinondiaziden mit Benzaldehydphenylhydrazon beschrieben und die Indikatoreigenschaft der erhaltenen Formazylverbindungen aufgezeigt.

o-Benzochinondiazide kuppeln in schwach alkalischer, methanolischer Lösung, trotz der nebenher verlaufenden Zersetzung der Chinondiazide, in teilweise guten Ausbeuten mit Benzaldehydphenylhydrazon zu Formazanen des Typs



deren Grundkörper, das 3,5-Di-phenyl-1-(2-hydroxyphenyl)-formazan (R = H), erstmals von R. WIZINGER und V. BIRO³ beschrieben wurde.



* Eingegangen am 17. Juni 1966.

¹ XIII. Mitteilung: W. RIED und D. SCHENDZIELORZ, *Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 156.

² W. KUNKEL, Diplomarbeit, Universität Frankfurt (1965).

³ R. WIZINGER und V. BIRO, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 901. R. WIZINGER, *Angew. Chem.* 61 (1949) 33. R. WIZINGER, *Z. Naturforsch.* 96 (1954) Heft 11.

Die bei der Umsetzung von *o*-Chinondiaziden mit Arylhydrazonen in alkalischem Milieu nebeneinander verlaufenden Kupplungs- und Zerfallsreaktionen führen bei verschiedenen substituierten Chinondiaziden zu unterschiedlichen Ausbeuten an hydroxylierten Formazanen, wie in Tabelle 1 gezeigt wird.

Tabelle 1

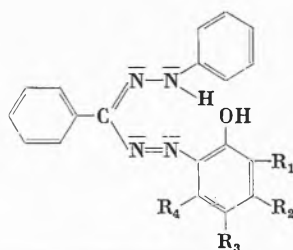
Eingesetztes Benzochinondiazid (1,2)	Ausbeute an Formazan in %
3,4,5,6-Tetrachlor-	9,0
3,5,6-Trichlor-	16,5
4,6-Dichlor-	78,0
5-Chlor-	70,0
4-Nitro-	72,0
5-Nitro-	80,5

Hierbei wird durch die Einführung der Substituenten mehr die Zerfalls- als die Kupplungsgeschwindigkeit erhöht und dadurch die geringere Ausbeute bedingt. Setzt man nämlich an Stelle der isolierten Chinondiazide die entsprechenden diazotierten *o*-Aminophenole ein, wie es R. WIZINGER getan hat, so steigt die Ausbeute an Formazan an, was am Beispiel des Tetrachlorbenzochinondiazids (1, 2) am besten zu erkennen ist:

Im einzelnen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Formazane hergestellt.

Die dargestellten Formazane, die im kristallinen Zustand tiefviolett gefärbt sind, zeigen in Lösung eine interessante Abhängigkeit der Farbe vom pH-Wert. Der

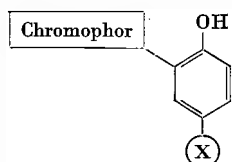
Tabelle 2



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Summenformel	Molgew.	Fp. °C	N _{ber.}	N _{gef.}
Cl	Cl	H	Cl	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₃ N ₄ O	419,68	193–194	13,35	13,52
H	NO ₂	H	H	C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O ₃	361,35	186–187	19,39	19,30
Cl	H	Cl	H	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O	385,26	169–170	14,54	15,08
H	H	NO ₂	H	C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O ₃	361,35	165–166	19,39	19,40
Cl	Cl	Cl	Cl	C ₁₉ H ₁₂ Cl ₄ N ₄ O	454,15	192–193	12,34	12,60
H	H	SO ₂ NH ₂	H	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ SO ₃	395,44	193–194	17,71	17,40
H	Cl	H	H	C ₁₉ H ₁₅ ClN ₄ O	350,82	166–167	15,97	16,00
NO ₂	H	Cl	H	C ₁₉ H ₁₄ ClN ₅ O ₃	395,82	196–197	17,70	17,70
H	CH ₃	Cl	H	C ₂₀ H ₁₇ ClN ₄ O	364,84	185–186	15,35	15,34
H	H	COOH	H	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₃	360,31	187–188	15,54	15,44
H	NO ₂	Cl	H	C ₁₉ H ₁₄ ClN ₅ O ₃	395,82	193–194	17,70	17,84
H	H	Cl	H	C ₁₉ H ₁₅ ClN ₄ O	350,82	173–174	15,97	16,10

Übergang der auxochromen Phenolgruppe in die stärker farbgebende Phenolatgruppe im alkalischen Bereich ist mit einer Farbvertiefung von Rot nach Blauviolett verbunden.

Bei den nur in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe substituierten Formazanen läßt sich darüber hinaus eine Aussage über den Einfluß des Substituenten auf das Umschlagsintervall erhalten. Diese Formazane können schematisch wie folgt formuliert werden:



Der Substituent X beeinflusst die Acidität des Protons der OH-Gruppe, von der direkt das Umschlagsintervall abhängig ist. Durch Messung dieser Intervalle bei verschiedenen X kann der Einfluß des Substituenten auf die Acidität ermittelt werden. Die Bestimmung der Umschlagsintervalle wurde in einer Lösung aus 50% Wasser und 50% Methanol vorgenommen. In Tabelle 3 sind die erhaltenen Werte aufgeführt.

Tabelle 3

X	Intervall (pH)	Mittelwert (pH)
CH ₃	8,0–9,0	8,5
COO ⁻	7,7–8,1	7,9
Cl	7,7–8,0	7,85
NO ₂	6,5–7,3	6,9

Trägt man diese Werte gegen die δ -Konstanten der Hammet-Gleichung⁴ auf, so erhält man, da der pH-

⁴ L. P. HAMMET, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 96.

Wert eine logarithmische Größe ist, eine Gerade (vgl. Abb. 1).

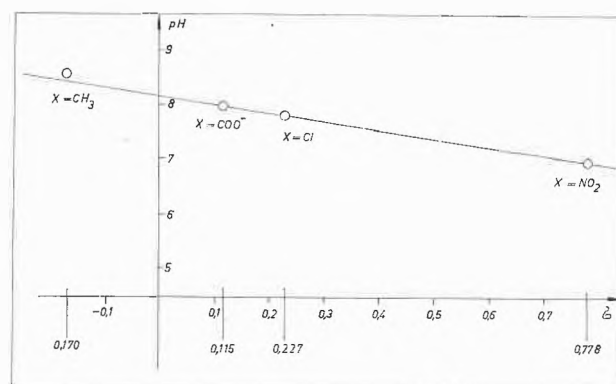


Abb. 1

Beschreibung der Versuche

Die Reaktion, deren Ablauf bei allen eingesetzten *o*-Chinon-diaziden analog vor sich ging, sei am Beispiel der Synthese von 3,5-Di-phenyl-1-(2'-hydroxy-4'-nitro-phenyl)-formazan aufgezeigt.

3,5-Di-phenyl-1-(2'-hydroxy-4'-nitro-phenyl)-formazan

1,65 g 5-Nitro-benzochinon-(1,2)-diazid-(2) (0,01 Mol) und 1,96 g Benzaldehydphenylhydrazon (0,01 Mol) werden in 150 ml Methanol gelöst. Unter Rühren läßt man in das von außen auf etwa 0°C gekühlte Reaktionsgemisch 14 ml methanolische Kalilauge, die durch Lösen von 1,4 g KOH in 14 ml Methanol erhalten wurde, langsam einfließen. Nach 15–20 Minuten wird das Reaktionsgemisch durch ein Faltenfilter filtriert und das klare Filtrat mit 2-*n* HCl angesäuert. Hierbei scheidet sich das Formazan in tiefvioletten feinen Nadeln ab und kann abgesaugt werden. Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan-Wasser werden 2,90 g Formazan erhalten, was einer Ausbeute von 80,5% der Theorie entspricht.

Schmelzpunkt: 186–187°C Analyse: N_{ber.} = 19,39%
N_{gef.} = 19,40%