

Gelöste und ungelöste Probleme der Azochemie

Von H. ZOLLINGER

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Summary

The elucidation of the mechanism of diazotisation by J. H. RIDD explains some unexpected reactions found in the literature (e.g. diazotisation of ω -aminoalkyl-anilines, nitrosation of 2.5-dimethylaniline). Our knowledge of the role of cupric ions in the diazotisation of amino-naphthols, however, is not yet satisfactory.

New data on π -complex formation of diazonium ions with naphthalene derivatives, particularly with sulphonic acids, explain the stabilisation of diazonium salts by aromatic sulphonic acids used in azoic technology.

The mechanism of diazo coupling reactions with electrofugic leaving groups other than protons, as well as related reactions (HÜNIC's oxidative coupling, the azo synthesis of SUCKFÜLL and DITTMER etc.), are discussed.

New work by HASELBACH, HEILBRONNER, SCHETTY and others on the conformation and reactions of azo compounds is described. The class of amide chlorides who became important intermediates and catalysts for various organic syntheses originated from reactions with azo compounds.

Vor mehr als hundert Jahren nahm die Chemie der Azoverbindungen ihren Anfang, als PETER GRIESS 1858 die Diazotierungsreaktion entdeckte¹. Die Entwicklung der ersten Azofarbstoffe führte zu einem enormen Aufschwung der Azochemie, die gegen Ende des 19. Jahrhunderts in technischer Beziehung durch die Direkt- und Chromierfarbstoffe, in wissenschaftlicher Hinsicht durch die Sandmeyer-Reaktion sowie die Entdeckung und Untersuchung der Diazoisomeren durch SCHRAUBE, SCHMIDT, BAMBERGER und HANTZSCH gekennzeichnet war. Vielleicht aber noch wesentlicher waren die Impulse, die von der Azochemie auf die allgemeine organische Chemie, insbesondere diejenige der aromatischen Kohlenwasserstoffe, ausgingen. Wie für keine andere Farbstoffklasse sind für die technischen Azoverbindungen die außergewöhnliche Zahl und Vielfalt von Zwischenprodukten charakteristisch. Der damit erarbeitete Schatz an Synthesen in der Benzol- und Naphthalinreihe bildete damals die eigentliche Grundlage der präparativen organischen Chemie.

Wie steht es heute mit der Azochemie? In den ersten drei Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts lag das Hauptinteresse der technischen Farbenchemie zu Recht bei der Auswertung der von R. BOHN² entdeckten Anthrachinonküpenfarbstoffe. Der leuchtende Stern der dreißiger und vierziger Jahre, das Phthalocyanin, hat grundlegende

Bedeutung wegen seinen Beziehungen zu Naturfarbstoffen (Hämin, Chlorophyll, Corrine) und zu den in den letzten Jahren von SONDHEIMER³ entwickelten vielgliedrigen konjugierten Ringen, den Annulenen (Phthalocyanin ist ein Oktaaza-, Hämin ein Tetraaza-[18]-annulen).

Seit etwa vierzig Jahren liegen die wesentlichen neuen Erkenntnisse der *technischen* Farbenchemie – besonders in der Azoreihe – nicht in der Auffindung neuer Systeme, sondern vielmehr auf dem Gebiete der Applikation. Entdeckungen wie die Naphtol-AS-, die Dispersions- und die Reaktivfarbstoffe basieren vorwiegend (Naphtol AS) bzw. ganz auf Anwendungstechnik und -forschung.

Ist diese Betrachtungsweise richtig? Sind Azoverbindungen nur noch dazu gut, um in alten oder neuern Farbstoffklassen farbgebende Körper zu liefern? Sind sie für die allgemeine organische Chemie nicht mehr von Interesse?

Der Zweck dieser Ausführungen besteht darin, zu zeigen, daß diese Fragen mit Nein beantwortet werden müssen. Es soll an vier Problemkreisen, nämlich der Diazotierung von Aminen, den Reaktionen von Diazonium-Ionen sowie der Synthese und den Reaktionen von Azoverbindungen, gezeigt werden, daß sowohl gelöste wie ungelöste grundsätzliche Probleme existieren und daß bei der Lösung auch heute noch ein reges Geben und Nehmen zwischen allgemeiner organischer Chemie einerseits und Azochemie andererseits besteht.

1. Diazotierung

Die Herstellung von Diazoverbindungen ist in mannigfacher Beziehung seit der Zeit von P. GRIESS verbessert worden. Wie können wir alle die Varianten, z. B. die Verwendung von Nitrosylschwefelsäure, Gemischen von Naphthalinsulfosäuren, von Estern der salpetrigen Säure, von Zusätzen wie KBr bei der titrimetrischen Verwendung der Diazotierung, verstehen?

Dies sind Fragen, deren Beantwortung die Azochemie der allgemeinen, besonders der physikalisch-organischen Chemie verdankt. Ende der vierziger Jahre ist es C. K. INGOLD und seiner Schule in einer Reihe klassischer Arbeiten⁴ gelungen, die Bedeutung der vorgelagerten Gleichgewichte der Nitrierung abzuklären und zu zeigen, welches die eigentlichen Nitrierungsreagentien sind, die aromatische Kohlenwasserstoffe substituieren. Für das wichtigste Nitriermittel, die sogenannte Mischsäure

¹ Zur Geschichte der Diazoverbindung vgl. A. WINGLER, *Peter Griess – Leben und Wirken eines großen Farbstoffchemikers*, Verlag Farbenfabriken Bayer, Leverkusen 1958. R. WIZINGER, *Angew. Chem.* 70 (1958) 197. W. H. CLIFFE, *J. Soc. Dyers Colourists* 75 (1959) 278.

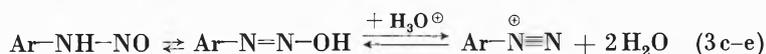
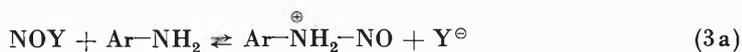
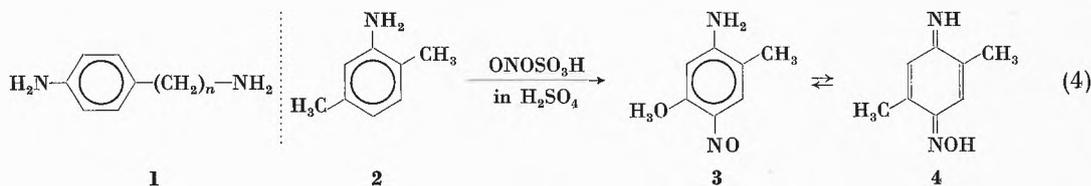
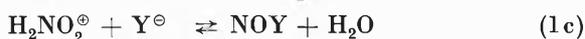
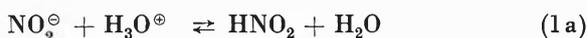
² M. A. KUNZ, *Melliand Textilber.* 33 (1952) 58.

³ F. SONDHEIMER, *Rev. Appl. Chem.* 7 (1963) 362.

⁴ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1950, 2441–2552 und weitere Arbeiten.

($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), erwies sich das Nitronium-Ion (NO_2^{\oplus}) als elektrophile Partikel; die Rolle der Schwefelsäure besteht nicht in der Entfernung des gemäß der Bruttoreaktionsgleichung ($\text{HNO}_3 + \text{ArH} = \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) entstehenden Wassers, sondern in der Protonierung der Salpetersäure zum Nitroacidium-Ion ($\text{H}_2\text{NO}_3^{\oplus}$), aus dem unter Wasserabspaltung das Nitronium-Ion entsteht.

INGOLDS grundsätzliche Erkenntnisse über das Wesen heterolytischer Substitutionen führten ferner zum Schluß, daß nicht nur Substitutionen an Kohlenstoff-, sondern auch an Heteroatomen organischer sowie an rein anorganischen Verbindungen den gleichen Prinzipien unterliegen. Infolgedessen mußte die Diazotierung, bei der bereits BAMBERGER erkannt hatte, daß sie wahrscheinlich über eine Nitrosamin-Zwischenstufe führt, eine N-Nitrosierung als geschwindigkeitslimitierenden Schritt enthalten. INGOLDS Schüler J. H. RIDD⁵ klärte in den letzten zehn Jahren in umfassenden Arbeiten den Diazotierungsmechanismus auf. Es zeigte sich, daß die vorgelagerten Gleichgewichte (1a-c) im allgemeinen zu einem andersartigen effektiven Reagens als bei der Nitrierung führen: In wässriger Perchlorsäure ist es Stickstofftrioxid ($\text{Y} = \text{NO}_2$), in Halogenwasserstoffen das entsprechende Nitrosylhalogenid ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$), in Schwefelsäuren je nach Wassergehalt das Nitrosoacidium-Ion ($\text{H}_2\text{NO}_2^{\oplus}$) oder das Nitrosylsulfat-Ion (ONOSO_3^{\oplus}), während das Nitrosonium-Ion (NO^{\oplus}) nur in speziellen Fällen eine Rolle spielt.



Auch die merkwürdige Eigenschaft (4) kernmethylierter Anilinderivate (z. B. 2), mit Nitrosylschwefelsäure nicht diazotiert, sondern am Kern nitrosiert zu werden⁷, ist auf das vorgelagerte Gleichgewicht (2) zurückzu-

⁶ N. KORNBLUM und D. C. IFFLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2137.

⁷ DRP 519729 (*Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr.* 17 [1929] 470), I. G. Farbenindustrie (K. SCHIRMACHER und H. SCHLICHENMAIER); DRP 561424 (*Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr.* 19 [1931] 695), I. G. Farbenindustrie (L. BLANGÉY); L. BLANGÉY, *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 1579.

⁵ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. H. RIDD, *Nature* 166 (1950) 642; *J. Chem. Soc.* 1958, 58-88. J. H. RIDD, *J. Soc. Dyers Colourists* 81 (1965) 355 und weitere Arbeiten von J. H. RIDD.

Die erwähnte katalytische Wirkung von Bromiden, die man durch Zusatz von KBr bei der titrimetrischen Gehaltsbestimmung von aliphatischen und aromatischen primären und sekundären Aminen mit Natriumnitrit-Lösungen ausnützt, erklärt sich dadurch, daß das Gleichgewicht (1c) wegen der größeren Nukleophilie des Bromid-Ions gegenüber dem Chlorid-Ion stärker auf der Seite des Nitrosylhalogenids liegt.

Der Grund dafür, daß Diazotierungen sauer durchgeführt werden müssen, ergibt sich aus den vorgelagerten Gleichgewichten (1a) und (1b). Damit steht allerdings das Protonierungsgleichgewicht (2) des Amins im Konflikt: Das Amin tritt als nukleophile Komponente nur als Base in die eigentliche Substitution (3a-e) ein; eine zu große Wasserstoffionenkonzentration verschiebt deshalb das vorgelagerte Gleichgewicht (2) allzu stark auf die Seite des Ammonium-Ions. Aus diesem Grund kann man nur sehr schwache basische Amine, z. B. 2,4-Dinitroanilin, erfolgreich in konzentrierter Schwefelsäure (Nitrosylschwefelsäure) diazotieren.

Wegen diesen vorgelagerten, die Gesamtreaktion vorteilhaft oder ungünstig beeinflussenden Protonierungsstufen ist die Diazotierung in komplexer Art vom pH-Wert des Mediums abhängig. Wie RIDD⁵ zeigte, ist die Diazotierungsgeschwindigkeit je nach Basizität des Amins, je nach der verwendeten Säure und der weiteren Zusätze eine nicht in einfachen Regeln faßbare Funktion der Wasserstoffionenkonzentration.

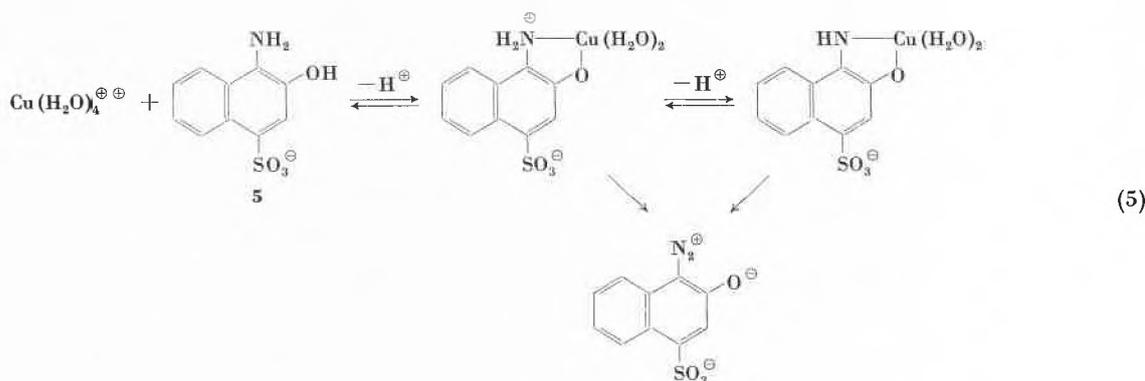
Diese Kenntnisse führen jedoch auch zu präparativen Anwendungen: KORNBLUM⁶ gelang es, Anilinderivate vom Typ 1 bei pH-Werten unter 3 nur an der aromatischen Aminogruppe zu diazotieren, weil die aliphatische Aminogruppe um etwa 6 Zehnerpotenzen basischer ist und deshalb das Gleichgewicht (2) so liegt, daß die Konzentration der freien aliphatischen Aminogruppen um den Faktor 10^6 kleiner ist als diejenige der aromatischen.

führen. Die Protonierung der Aminogruppe bewirkt, daß der durch die Methylgruppen aktivierte Ring reaktiver ist als die in konz. Schwefelsäure in kaum mehr nennenswerter Konzentration (etwa 10^{-12} % der Einwaage!) vorliegenden freien Aminogruppen.

Diese Beispiele zeigen zur Genüge, daß die grundsätzliche Klärung des Diazotierungsvorganges durch RIDD eine Reihe von Problemen der Azochemie zu lösen vermochte.

Es gibt aber noch manche Fragen, die wir noch nicht verstehen. Es sei etwa an die Schwierigkeiten erinnert, Oxidationen durch salpetrige Säure bei *o*-Hydroxyaminen, z. B. 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (5) zu verhindern. Ferner ist noch unklar, welches die Wirkung der hier oft zugesetzten Cuprisalze ist.

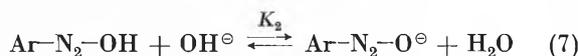
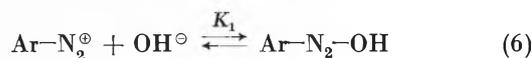
Möglicherweise erfolgt die Oxidation primär an der Hydroxylgruppe, die in einem Cupri-Chelatkomplex geschützt ist, während die Aminogruppe sicher noch ein durch eine Nitrosogruppe substituierbares Proton trägt (5).



Eine weitere, ungelöste Frage betrifft die einseitige Diazotierung von Diaminen, die bei *p*-Phenylendiamin gar nicht, bei Benzidin nur unbefriedigend möglich ist.

Auf Erkenntnisse der anorganisch-analytischen Chemie geht schließlich die Lösung eines klassischen Problems der Azochemie, nämlich der Säure-Basen-Gleichgewichte der Diazoverbindungen, zurück. In den dreißiger Jahren gelang es MICHAELIS⁸, bei zweistufigen Redox-Systemen zu zeigen, daß die mittlere Oxidationsstufe dann nicht faßbar ist, wenn die Gleichgewichtskonstante der zweiten Stufe größer ist als die der ersten. SCHWARZENBACH⁹ fand 1943, daß es auch zweistufige Säure-Basen-Gleichgewichte gibt, die diese Erscheinung zeigen. Es handelte sich um Lewis-Säuren, deren konjugierte Base ein Proton abgeben kann. Das Diazonium-Ion entspricht dieser Bedingung ebenfalls, wie WITTEWITZ und ZOLLINGER¹⁰ 1954 experimentell beweisen konnten (6–7). Obschon seit HANTZSCH¹¹ viele Forscher glaubten,

das Diazohydroxid hergestellt zu haben, existiert es unter keinen Reaktionsbedingungen in nennenswerter Konzentration. Erst 1963 gelang es LITTLER¹², bei gewissen Diazoverbindungen mit günstigem Verhältnis K_1/K_2 das Diazohydroxid nachzuweisen.



Obschon deshalb durch LITTLER unsere Deutung in vollem Umfange bestätigt wurde, soll nicht verschwiegen werden, daß sich PORAI-KOSHITS und GRACHEV¹³ unserer Ansicht bis heute noch nicht anschließen konnten.

In nahem Zusammenhang mit dem Problem der Säure-Basen-Gleichgewichte steht die Frage nach der Struktur der Diazotate, die durch das klassische Streitgespräch zwischen HANTZSCH und BAMBERGER (1894 bis 1912) berühmt geworden ist. Nachdem für verwandte Verbindungen, nämlich das Azobenzol und die Diazo-

cyanide, durch Röntgenstrukturanalyse¹⁴ und Dipolmoment-Untersuchungen¹⁵ bewiesen war, daß es sich um eine *cis-trans*-Stereoisomerie handelte, war zu vermuten, daß dies auch für die Diazotate der Fall ist.

Analogieschlüsse sind jedoch keine Beweise, besonders nicht bei derart umstrittenen Problemen! 1963 kamen jedoch KÜBLER und LÜTTKE¹⁶ mit Hilfe der Infrarotspektren zu Resultaten, die nur mit einer Stereoisomerie vereinbar sind. Bei *p*-substituierten *anti*-, nicht aber bei den *syn*-Diazotaten zeigt sich eine Verschiebung der NO-Streckschwingungen nach höheren und der NN-Bande nach tieferen Frequenzen, wenn man bei den *p*-Substituenten von Elektronendonatoren zu Akzep-

⁸ L. MICHAELIS und M. P. SCHUBERT, *Chem. Rev.* 22 (1938) 437.

⁹ C. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 418; G. SCHWARZENBACH und R. SULZBERGER, *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 453.

¹⁰ C. WITTEWITZ und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1954.

¹¹ A. HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898) 340.

¹² J. S. LITTLER, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 2296.

¹³ B. A. PORAI-KOSHITS, *Tetrahedron* 11 (1960) 30, Fußnoten von B. A. PORAI-KOSHITS in der russischen Übersetzung von H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe* (Leningrad 1960).

¹⁴ J. M. ROBERTSON, J. J. LANGE und J. WOODWARD, *J. Chem. Soc.* 1939, 232; *Proc. Roy. Soc. A* 174 (1939) 398. G. C. HAMPSON und J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* 1941, 409.

¹⁵ R. J. W. LE FÈVRE et al., *J. Chem. Soc.* 1938, 431, 1878, 1939, 531, 1949, 333, 944, 1106, 1950, 3128.

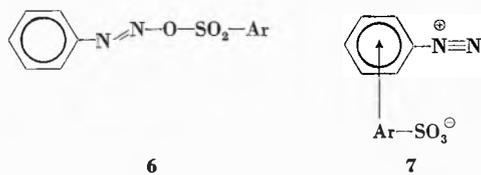
¹⁶ R. KÜBLER und W. LÜTTKE, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 2.

toren übergeht. Dieser Befund ist nur mit einer koplaren *trans*-Konfiguration der *anti*- und einer nicht koplaren *cis*-Konfiguration der *syn*-Diazotate vereinbar.

Eine bekannte und heimtückische Eigenschaft der Diazoniumsalze ist ihre unberechenbare Explosivität in festem Zustand. Man kann oft lange mit solchen Salzen ohne Zwischenfälle arbeiten, bis plötzlich und ohne äußerlich sichtbaren Grund eine explosionsartige Zersetzung eintritt. Zur Stabilisierung von festen Diazoniumsalzen wurde im Zusammenhang mit der Technologie der Naphtol-AS-Farbstoffe schon vor mehreren Jahrzehnten empirisch gefunden, daß Zusätze von Zinkchlorid oder von gewissen aromatischen Sulfosäuren die festen Diazoniumsalze zu auch im industriellen Maßstab gefahrlos manipulierbaren Produkten umwandeln¹⁷.

Über die Ursachen dieser Stabilisierung wußte man bis vor kurzem noch nichts Sicheres. In anderem Zusammenhang, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird, nahm ROWE¹⁸ an, daß nicht kuppelbare Naphthalinsulfosäuren mit Diazonium-Ionen Diazoarylsulfonate (6) bilden. S. KOLLER¹⁹ und P. B. FISCHER²⁰ haben solche Einwirkungen auf Diazonium-Ionen eingehend mit den heutigen modernen Methoden der Strukturaufklärung untersucht. Die in einigen Fällen isolierbaren Produkte zeigen im Infrarotspektrum scharfe Banden bei 4,4 μ und 9,7 μ , was einerseits auf das Vorliegen einer Dreifachbindung, d. h. einer Diazonium ($-\text{N}\equiv\text{N}$)- und nicht einer Diazo ($-\text{N}=\text{N}-$)-Gruppe, andererseits auf eine freie Sulfogruppe hindeutet. Die Elektronenspektren sind durch eine breite, schwache Bande im sichtbaren Bereich gekennzeichnet.

Diese Resultate sind kaum mit einem Diazoarylsulfonat (6), wohl aber mit einem Elektronendonator-Akzeptor-Komplex (Charge-Transfer- oder π -Komplex, 7) vereinbar.



Messungen von S. KOLLER¹⁹ an verwandten Systemen beweisen diesen Schluß. Das Additionsprodukt wird in einer vollständig reversiblen Reaktion gebildet. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich deshalb durch Auswertung der Spektren nach BENESI und HILDEBRAND²¹ bestimmen. Alle Additionsprodukte der Ta-

¹⁷ A. FEER, *Bull. Soc. Mulhouse* 61 (1891) 220; BIOS 1363; DRP 81039, 86367 und 89998, P. BECKER.

¹⁸ F. M. ROWE und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1926, 690, 1928, 2550, 2556, 1931, 1065, 1067, 1073, 1918, 1932, 11, 473, 1118, 1935, 1796; *J. Soc. Dyers Colourists* 42 (1926) 242.

¹⁹ S. KOLLER, Diss. ETH, 1967.

²⁰ P. B. FISCHER, Diss. ETH, 1967.

²¹ H. A. BENESI und J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2703.

Tabelle 1. 1:1-Komplexbildungskonstanten von *o*-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat
CH₃COOH/H₂O = 4:1; 20°C

Donator	Akzeptor	K (l·Mol ⁻¹)
Methansulfonsäure	<i>o</i> -Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	8
Naphthalin	<i>o</i> -Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	4,4
1-Methylnaphthalin	<i>o</i> -Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	14,4
1-Naphthalinsulfonsäure	<i>o</i> -Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	30,6
1-Naphthylmethylsulfonsäure	<i>o</i> -Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	111,4
2-Naphtholsulfonsäure	<i>o</i> -Nitrophenyldiazonium-fluoroborat	122,6
Naphthalin	<i>s</i> -Trinitrobenzol	41,3

belle 1 zeigen ähnliche sichtbare und ultraviolette Spektren; Methansulfosäure jedoch ergibt keine Anzeichen einer Komplexbildung.

Diese Resultate zeigen deutlich, daß das aromatische System in erster Linie für die Komplexbildung verantwortlich ist. Die Zunahme der Basizität von Methylnaphthalin gegenüber Naphthalin führt zu einer größeren EDA-Komplexstabilität. Die erhöhte Bildungskonstante von sulfogruppenhaltigen Donatoren ist nicht auf elektronische Effekte, sondern auf die Coulombsche Anziehung der Ladungen von Donator- und Akzeptor-Ion zurückzuführen.

Die Komplexbildungskonstante mit Trinitrobenzol zeigt, daß eine Diazoniumgruppe die Akzeptoreigenschaften des Benzolringes um ungefähr den gleichen Betrag erhöht wie zwei Nitrogruppen. Es ist bemerkenswert, daß dieses Verhältnis ungefähr gleich groß ist wie die Wirkung der Diazoniumgruppe auf die nukleophile Substitution anderer Abgangsgruppen an Benzol oder der Hammettsche σ -Wert ($\sigma_{p-\text{N}_2^+} = +1,8$; $2\sigma_{p-\text{NO}_2} = +1,56$)²².

Diese Konstitutionsaufklärung läßt nun auch Beobachtungen von MARRIOTT²³ verstehen. Er zeigte, daß Naphthalinsulfosäuren Diazoverbindungen besser stabilisieren als solche der Benzolreihe und daß *p*-Nitrodiazobenzol wirksamer stabilisiert wird als *m*-Diazotoluol.

Die Ursache für die höhere Stabilität der EDA-Komplexe von Diazonium-Ionen ist darin zu suchen, daß bei freien Diazonium-Ionen die aufgenommene Licht- oder thermische Energie eine homolytische Dissoziation der C-N-Bindung, d. h. der schwächsten Bindung der Verbindung, bewirkt, während in einem EDA-Komplex die zusätzliche Möglichkeit einer Elektronenübertragung vom aromatischen Donator auf das Diazonium-Ion besteht.

²² E. S. LEWIS und M. D. JOHNSON, *J. Chem. Soc.* 81 (1959) 2074.

²³ G. J. MARRIOTT, *J. Soc. Dyers Colourists* 52 (1936) 172.

²⁴ R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 811; *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 801.

Das tiefere Verständnis der schon lange bekannten «Molekülkomplexe» (z. B. Pikrate) geht bekanntlich auf MULLIKEN zurück, der 1966 für seine quantenchemischen Arbeiten den Nobelpreis erhielt. 1952 hat MULLIKEN erkannt, daß die Molekülkomplexbildung auf einer Elektronendonator-Akzeptor-Wirkung beruht²⁴. KOLLERS Aufklärung der Konstitution sulfosäurestabilisierter Diazosalze ist deshalb auf einen Beitrag der Quantenzur Azochemie zurückzuführen.

2. Die Azokupplung

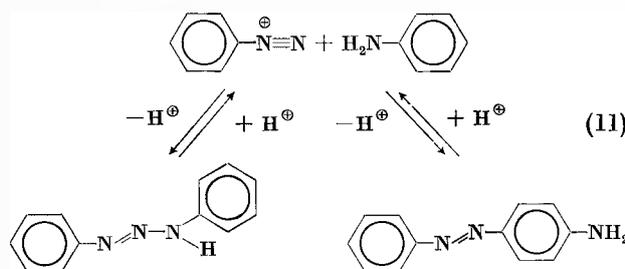
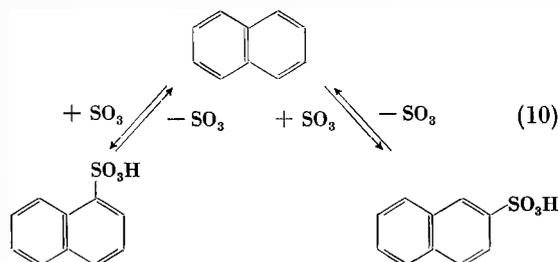
Die Azokupplung ist der zweite, unentbehrliche Pfeiler in der Synthese von Azofarbstoffen. Als INGOLD seine klassisch gewordene Systematisierung der aliphatischen und aromatischen Substitutionen aufgebaut sowie DILTHEY²⁵, WIZINGER²⁶, HAMMETT²⁷ und andere klar erkannt hatten, daß die Azokupplung zur Gruppe der elektrophilen aromatischen Substitutionen gehört, war es naheliegend, daß die reiche Erfahrung der technischen Azochemie zur Beantwortung ungelöster grundsätzlicher Fragen der allgemeinen organischen Chemie eingesetzt würde.

So stand lange Zeit vor allem die Frage, ob eine elektrophile aromatische Substitution eine ein- oder zweistufige Reaktion sei, im Vordergrund des Interesses. Die Isolierung von Zwischenprodukten – erstmals durch PFEIFFER und WIZINGER²⁸ – schien das Problem gelöst zu haben. Erst sehr spät, unseres Wissens zuerst im Buch von DE LA MARE und RIDD²⁹, wurde ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß sich ein Zweistufenmechanismus (8) mit einem echten Zwischenprodukt nicht von einem solchen unterscheiden läßt, bei dem rasch ein Nebengleichgewichtsprodukt entsteht (9), das dann langsam über die Ausgangsprodukte A + B in das Endprodukt P zerfällt.



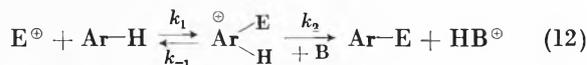
Daß der Nebengleichgewichtsmechanismus (9) nicht so abwegig ist, wie er uns heute vom Gesichtspunkt der elektrophilen aromatischen Substitution erscheint, erkennt man, wenn N als kinetisch, P als thermodynamisch bestimmtes Reaktionsprodukt bezeichnet wird. Gerade in der aromatischen Chemie gibt es schöne Beispiele, denen Nebengleichgewichtsmechanismen zugrunde liegen: Die Umlagerung von α - in β -Naphthalinsulfosäure (10) ist keine echte Umlagerung; die β -Säure als thermodynamisch stabileres Isomere entsteht nach einem Proto-

desulfonierungs-Sulfonierungsmechanismus über freies Naphthalin. Ebenso ist die Diazoaminoumlagerung (11) nicht eine intramolekulare Reaktion, sondern führt zum Diazonium-Ion und Amin zurück, die dann eine normale Azokupplung zum Azoderivat eingehen.



Doch nicht nur die Isolierung von Zwischenprodukten, auch eine moderne und elegante Methode, diejenige des kinetischen Wasserstoffisotopeneffektes, ist an sich kein eindeutiger Beweis für den Zweistufenmechanismus. Die Versuche von MELANDER³⁰ ergaben, daß die Nitrierung und Bromierung von tritiumhaltigen Benzolderivaten nicht langsamer als die der Protiumverbindungen sind. HAMMOND³¹ wies darauf hin, daß diese Resultate den Zweistufenmechanismus wahrscheinlich machen, ihn aber nicht streng beweisen können.

Exakt läßt sich merkwürdigerweise der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution bis heute nur beweisen, wenn sich das Zwischenprodukt *nicht* anreichert. Dann läßt sich das System mit dem Stationaritäts- («steady state»)-Prinzip von BODENSTEIN³² behandeln. Demnach gilt für den Zweistufenmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution (12) die Gleichung (13). Man erkennt daraus die charakteristische *nichtlineare* Abhängigkeit von der Konzentration der Base, auf die das zu substituierende Proton übertragen wird. Da das Glied $k_2[\text{B}]$ auch für den kinetischen Isotopeneffekt verantwortlich ist, muß auch die Größe des Isotopeneffektes ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ bzw. $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$) mit zunehmender Basenkonzentration abnehmen.



$$-\frac{d[E^{\oplus}]}{dt} = + \frac{d[\text{Ar-E}]}{dt} = [E^{\oplus}] [\text{Ar-E}] \frac{k_1 k_2 [\text{B}]}{k_{-1} + k_2 [\text{B}]} \quad (13)$$

²⁵ W. DILTHEY und C. BLANKENBURG, *J. prakt. Chem.* 142 (1935) 177.

²⁶ R. WIZINGER und B. CYRIAX, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1018; B. CYRIAX, Diss. Bonn 1936.

²⁷ L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940, S. 295, 314.

²⁸ P. PFEIFFER und R. WIZINGER, *Liebigs Ann. Chem.* 461 (1928) 132.

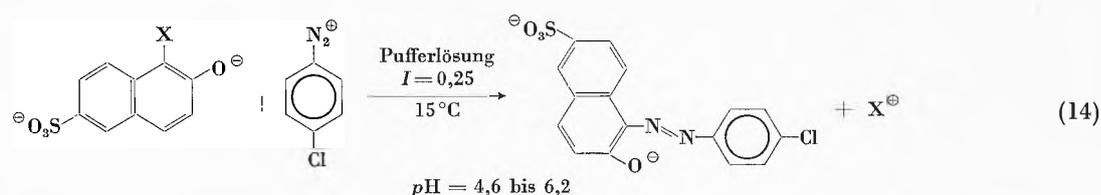
²⁹ P. B. D. DE LA MARE und J. H. RIDD, *Aromatic Substitution*, London 1959, S. 43–46.

³⁰ L. MELANDER, *Ark. Kemi* 2 (1951) 212.

³¹ G. S. HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.

³² M. BODENSTEIN, *Z. physik. Chem.* 85 (1913) 329.

Tabelle 2. Aciditäts- (OH-Gruppen) und Azokupplungsgeschwindigkeitskonstanten von 1-X-2-Naphthol-6-sulfosäuren



X =	Cl	Br	I	H
pK_a	7,27	7,30	7,40	9,00
k ($l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$)	$2,90 \times 10^3$	$3,76 \times 10^3$	$6,12 \times 10^4$	$4,19 \times 10^5$

Beide experimentellen Beweise – nichtlineare Abhängigkeit der Gesamtgeschwindigkeit und des Isotopeneffektes von Art und Konzentration der Base – konnten 1955 mit Hilfe der Azokupplung von 2-Naphthol-6,8-disulfosäure gegeben werden³³. Da diese Resultate in viele Lehr- und Handbücher eingegegangen sind, werden sie hier nicht erneut diskutiert. Ebenso soll hier ihre Anwendung zur Deutung wichtiger Effekte der technischen Azochemie (Pyridinkatalyse, *o/p*-Verhältnis usw.) nicht mehr behandelt werden.

Es ist mir jedoch ein Bedürfnis, an dieser Stelle in Dankbarkeit der Generation von älteren Azochemikern zu gedenken, aufgrund deren Erfahrungen es auf Anrieb möglich war, eine für diese Untersuchungen günstige Kombination von Diazo- und Kupplungskomponente aus dem riesigen Schatz der bekannten Azokupplungen auszuwählen.

Dieses Beispiel der *quantitativen* Anwendung des Stationaritätsprinzips von BODENSTEIN bildete den Anstoß zu analogen Untersuchungen anderer Mechanismen der organischen Chemie. So regte es BUNNETT³⁴ dazu an, mit dieser Methode die alte Streitfrage, ob nukleophile Substitutionen in der aromatischen Reihe gleich wie aliphatische S_N2 -Reaktionen, d. h. einstufig oder über ein Zwischenprodukt, ablaufen, eindeutig abzuklären. BUNNETT konnte mit seinen Mitarbeitern RANDALL, GARST und BERNASCONI³⁵ zeigen, daß die nukleophile aromatische Substitution – abgesehen von der nukleophilen Substitution von Diazonium-Ionen und den Arin-Reaktionen – ein Zweistufen-Additions-Eliminations-Vorgang ist.

Ein bis heute in mechanistischer und präparativer Beziehung unbefriedigend diskutiertes Problem ist jedoch die Substitution anderer Gruppen als Wasserstoff bei Azokupplungen. Zur technologischen Seite sei dazu nur auf die Verwendung von 2,1-Naphthylaminsulfosäure (Tobias-Säure) anstelle des stark carcinogenen β -Naph-

thylamins hingewiesen. Hier ist nicht ein Proton, sondern das Molekül SO_3 die elektrofuge Abgangsgruppe.

Nicht nur Sulfo-, sondern auch Carboxyl-, Sulfonamid-, Methylol-, Halogen-, ja sogar ganze Diphenylcarbonium-Gruppen können bei Azokupplungen abgespalten werden³⁶. Von welchen Faktoren hängen diese Reaktionen ab? Welches ist ihr Mechanismus? Gibt es hier ebenfalls katalytische Effekte?

Da das Gebiet der elektrofugen Abgangsgruppen bis heute kaum systematisch bearbeitet wurde³⁷, hat P. B. FISCHER²⁰ die Azokupplung (14) von 2,6-Naphtholsulfosäurederivaten, die in 1-Stellung Substituenten tragen, in bezug auf Produkte und Mechanismus näher studiert.

In Tabelle 2 sind seine kinetischen Resultate zusammengefaßt. Alle Reaktionen sind im untersuchten *pH*-Bereich (*pH* 4,2 bis 6,5) spezifisch durch Hydroxyl-Ionen katalysiert. Dies beweist, daß – wie üblich – nicht das Naphthol, sondern das Naphtholat-Ion in die eigentliche Substitution eintritt. Alle angegebenen Geschwindigkeitskonstanten basieren deshalb auf den entsprechenden Naphtholat-Konzentrationen, sind also *pH*-unabhängig.

Die Zunahme der Reaktivität in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{H}$ entspricht *ungefähr* der Stabilität der entsprechenden Kationen und der Abnahme des elektronenziehenden Effektes in dieser Folge. Man würde jedoch erwarten, daß das Brom- um *mehr* als den Faktor 1,3 rascher reagieren sollte als das Chlorderivat.

Dies hat einen mechanistischen Grund. Die Substitution von 2-Naphthol-6-sulfosäure selbst ($\text{X} = \text{H}$) ist nicht durch allgemeine Basen katalysiert, diejenige der Chlor- und Jodderivate nicht (soviel wir bis heute wissen) durch Halogenkation-Akzeptoren, wohl aber die Bromverbindung. Diese Reaktion wird durch Thiosulfat beschleunigt.

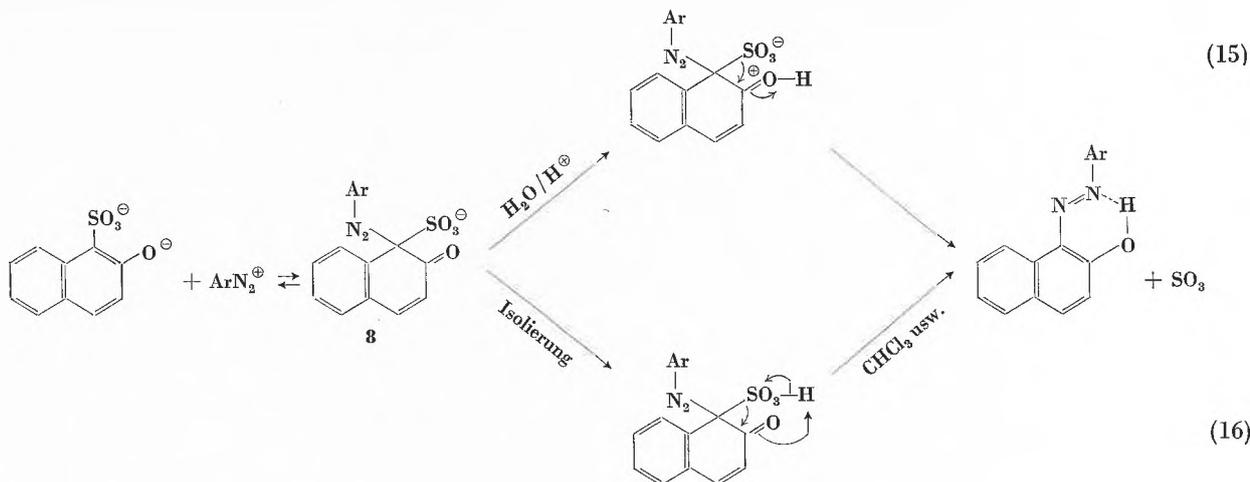
³³ H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1597, 1617, 1623; H. F. HODSON, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1816.

³⁴ J. F. BUNNETT, persönliche Mitteilung.

³⁵ J. F. BUNNETT mit J. J. RANDALL, R. GARST und C. F. BERNASCONI, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6020, 87 (1965) 3879, 87 (1965) 5209.

³⁶ Übersicht: H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, Kapitel 9.5, sowie H. ZOLLINGER, *Diazo and Azo Chemistry*, New York 1961, Kapitel 10.5.

³⁷ Uns sind nur folgende Arbeiten bekannt: *Fragmentierung von α -Aminoketoximen*, H. P. FISCHER und C. A. GROB, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963); *Protodesilylierung, -degermylierung, -destannylierung und -deplumbilierung*, C. EABORN und K. C. PANDE, *J. Chem. Soc.* 1960, 1566.



Deshalb ist hier nicht die Anlagerung des Diazonium-Ions, sondern die Spaltung der Bindung zur Abgangsgruppe reaktionsgeschwindigkeitslimitierend.

Dieser katalytische Effekt ist uns deshalb sehr willkommen, weil er erlaubt, das BODENSTEINSche Stationaritätsprinzip anzuwenden. Es ergibt sich eine nicht-lineare Abhängigkeit der Kupplungsgeschwindigkeit von der Thiosulfat-Konzentration (Abb. 1), wodurch bewiesen ist, daß auch diese Substitution nach dem Zweistufenmechanismus abläuft.

Von präparativem Interesse ist die Wirkung einer Sulfogruppe am reagierenden Kohlenstoffatom. Wie er-

wähnt, wird diese im Falle der 2,1-Naphthylaminsulfosäure glatt abgespalten. Bei der 2,1-Naphtholsulfosäure sind die Verhältnisse jedoch komplizierter. Wie bei der Besprechung der stabilisierten Diazoniumverbindungen erwähnt, handelt es sich bei der in saurer Lösung entstehenden Verbindung weder um ein Diazoarylsulfonat, wie ROWE¹⁸ glaubte, noch – nach BUCHERER³⁸ – um einen Diazoäther, sondern um einen EDA-Komplex. Schwach alkalisch erhält man jedoch eine andere Verbindung, der ROWE die Struktur **8** zuordnete. Durch NMR-Untersuchungen konnten wir bestätigen, daß es sich um den σ -Komplex der Substitution handelt.

Durch Säurezugabe geht der σ -Komplex unter Abspaltung der Sulfogruppe glatt in den Azofarbstoff über (15). Dieser säure-katalysierte Übergang (σ -Komplex \rightarrow Produkt) ist grundsätzlich aus Arbeiten von ERSHOV und VOLODKIN³⁹ sowie DE LA MARE *et al.*⁴⁰ über die Bromierung von 2,6-Di-tert. butylphenol bekannt.

Der σ -Komplex läßt sich isolieren. Er ist in aprotischen Lösungsmitteln, wie Chloroform usw., löslich und lagert sich dort, im Gegensatz zur wässrigen Lösung, ohne Zugabe einer Fremdsäure in den Azofarbstoff um (16). Es handelt sich hier offenbar um eine intramolekulare Säurekatalyse einer Desulfonierung.

In stärker alkalisch wässriger Lösung erfolgt jedoch eine merkwürdige Spaltung des einen Ringes des Naphthalingerüsts (17). Nach ROWE geht der σ -Komplex **8** über das Zimtsäurederivat **9** in die Dihydrophthalazinverbindung **10** über. Während noch vor kurzem eine solche Spaltung von Naphthalin sehr überraschend erschien, kann dies heute aufgrund der Aufklärung des Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung zweiter Art von Ketoximen⁴¹ (18) leicht verstanden werden.

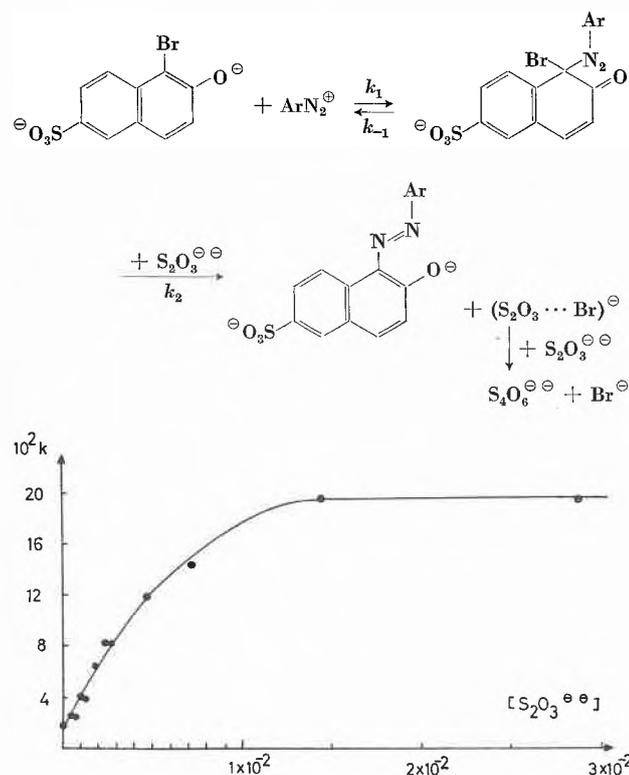


Abb. 1. Katalyse der Azokupplungs-Debromierung durch Thiosulfat

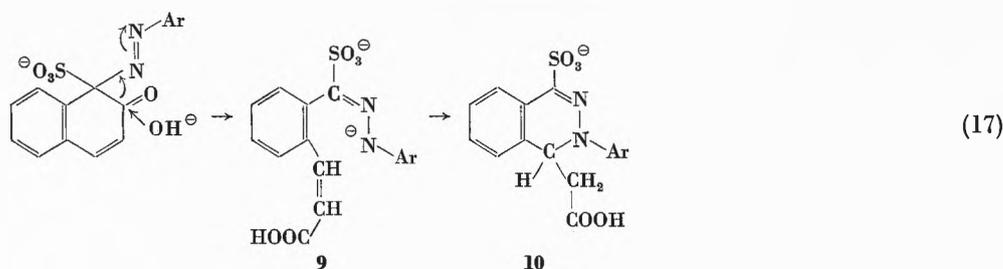
³⁸ H. T. BUCHERER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 42 (1909) 47; H. T. BUCHERER und A. FRÖHLICH, *J. prakt. Chem.* 132 (1931) 72.

³⁹ V. V. ERSHOV und A. A. VOLODKIN, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* 1962, 730.

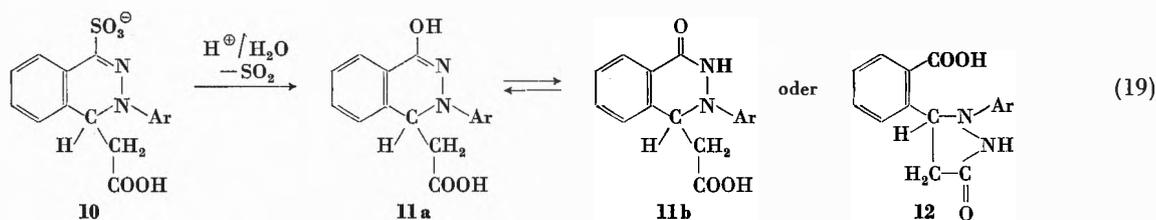
⁴⁰ P. B. D. DE LA MARE, O. M. H. DEL DUSOUQUI, J. C. TILLET und M. ZELTNER, *J. Chem. Soc.* 1964, 5306.

⁴¹ H. P. FISCHER und C. A. GROB³⁷.

Rowe-Reaktion



Ketoxim-Fragmentierung

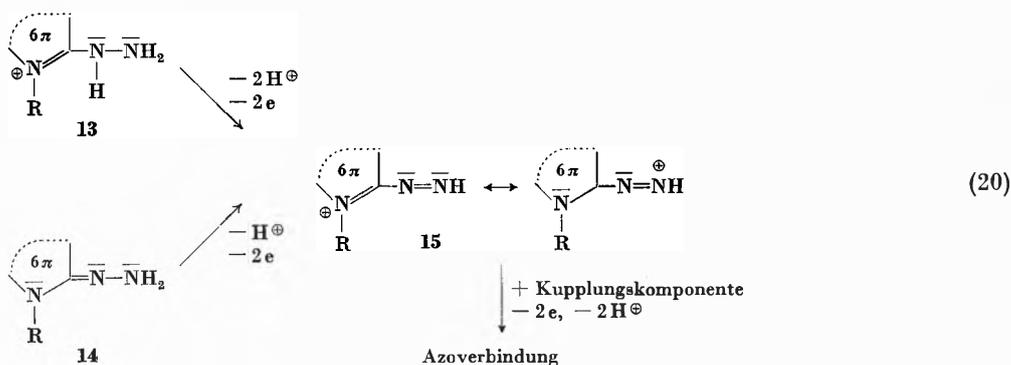


408 nm, $\epsilon = 30800$
 IR: COOH 5,83 μ
 SO₃[⊖] 8,15, 9,39 μ
 NMR: CH₂ 2,6 p. p. m. (D, 7 cps)
 CH 5,7 p. p. m. (T, 7 cps)

351 nm, $\epsilon = 1200$
 IR: COOH 5,86 μ
 CONH 5,96 μ
 NMR: CH₂ 2,8 p. p. m. (M)
 CH 5,5 p. p. m. (Q)

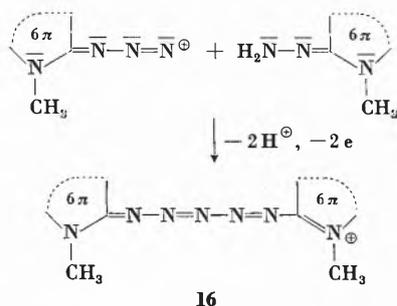
Während unsere eigenen experimentellen Resultate (NMR) die Struktur von **10** bestätigen, ist dies für das aus der Dihydrophthalazinsulfosäure mit Säure erhaltene Produkt nicht der Fall. Die Kernresonanzdaten sind kaum mit den Verbindungen **11a** oder **11b** (nach ROWE), wohl aber mit der Fünfringstruktur **12** vereinbar. Wir sind zur Zeit mit der unabhängigen Synthese derartiger Verbindungen beschäftigt, um damit die Konstitution der Roweschen Umlagerungsprodukte endgültig abzuklären.

Während diese Arbeiten über Azokupplungen nicht zu den erwarteten Azoverbindungen führen, ist seit zehn Jahren eine Gruppe von Reaktionen bekanntgeworden, bei denen man Azokörper auf anderen Wegen als der klassischen Azokupplung erhält, vor allem die durch HÜNIG⁴² erschlossene oxydative Kupplung, bei der amidazonartige Hydrazone (z. B. **13** oder **14**) oxidativ in eine elektrophil wirkende Diazonium-Stufe **15** übergeführt werden.

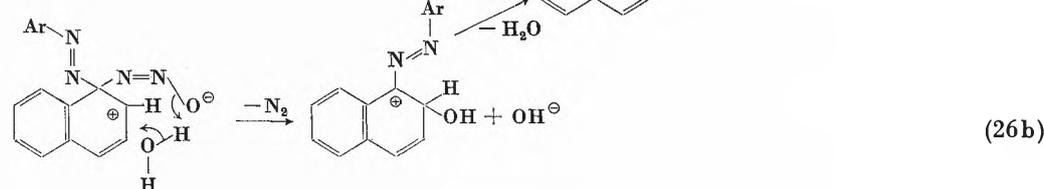
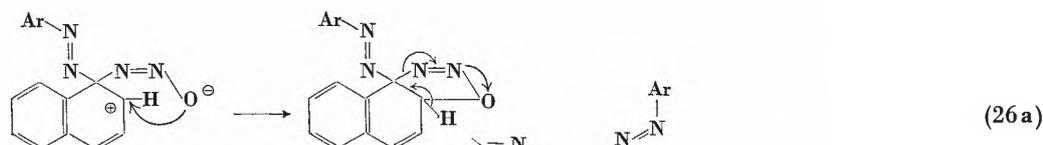
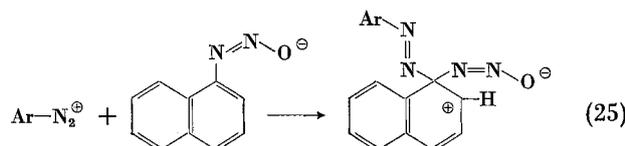
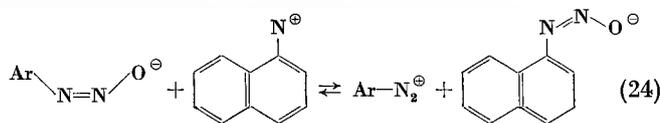


⁴² S. HÜNIG *et al.*, *Angew. Chem.* 70 (1958) 215, 74 (1962) 818.

Die oxidative Kupplung ist nicht nur präparativ interessant, weil sie nicht oder nur schwer herstellbare Azofarbstoffe leichter zugänglich macht; sie bildet auch ein wichtiges systematisches Bindeglied zur Synthese der für die Farbenphotographie wichtigen Chinonimine und führt außerdem, z. B. über die vor allem von BALLI⁴³ bearbeiteten Azidiniumsalze zu Azamethinen, z. B. dem Pentaazamethin 16, und zu aliphatischen Azoverbindungen⁴⁴.



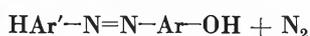
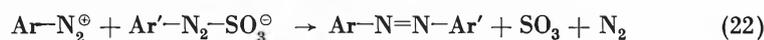
Eine mit Hilfe von mit ¹⁵N markierten Diazoverbindungen und strukturellen Variationen durchgeführte mechanistische Untersuchung⁴⁶ hat zwar ergeben, daß die präparative Bedeutung dieser Reaktionen wegen ihrer Nebenprodukte beschränkt ist. Hingegen macht sie Mechanismen wahrscheinlich, z. B. (24 bis 26) für die Reaktion (22), bei denen die Diazosulfonat- bzw. Diazotatgruppe dem Aromaten nukleophilen Charakter verleiht. Diese bis jetzt kaum bekannte Eigenschaft der



Der klassischen Azokupplung scheinbar näher stehen die beiden Azosynthesen von SUCKFÜLL und DITTMER⁴⁵. Dabei entsteht gemäß den Bruttoreaktionsgleichungen (22) und (23) bei der ersten Synthese aus einem Aryldiazonium-Ion mit einem Aryldiazosulfonat-Ion eine Diarylazoverbindung, bei der zweiten Synthese mit einem Aryldiazotat ein *o*-Hydroxyazokörper. Besonders durch die Reaktion (22) können Azoverbindungen gewonnen werden, die sonst kaum zugänglich sind.

artiger Diazoverbindungen läßt sich vielleicht in Zukunft auch anderweitig synthetisch auswerten.

Daß Azoverbindungen auf ganz unerwartete Weise entstehen können, zeigt eine Untersuchung von CURTIN *et al.*⁴⁷, die auf früheren Beobachtungen von H. WIELAND und HÖCHTLEN⁴⁸ beruht. Aus dem Carbanion von Phenylnitroacetonitril entsteht mit Triphenylchloromethan neben andern Produkten eine rote, neutral und alkalisch stabile Verbindung, der die Struktur eines 1,2-Disazostil-



⁴³ H. BALLI und F. KERSTING, *Liebigs Ann. Chem.* 647 (1961) 1, 663 (1963) 96; H. BALLI, *Angew. Chem.* 76 (1964) 995, Vortrag am 3. Internationalen Farbensymposium in Interlaken 1967 und weitere Arbeiten.

⁴⁴ H. BALLI, *Liebigs Ann. Chem.* 647 (1961) 11; H. BALLI und R. GIPP, *Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 133.

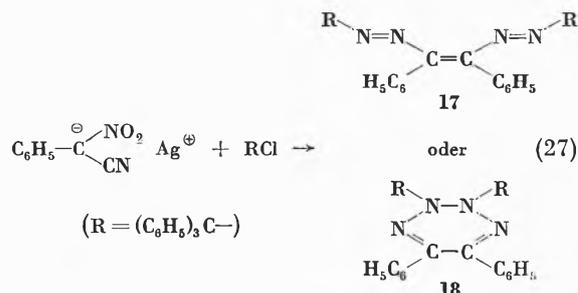
⁴⁵ F. SUCKFÜLL und H. DITTMER, *Chimia* 15 (1961) 137.

⁴⁶ M. CHRISTEN, L. FUNDERBURK, E. A. HALEVI, G. E. LEWIS und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1376.

⁴⁷ D. Y. CURTIN, R. H. CRAWFORD und D. K. WEDEGAERTNER, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4300.

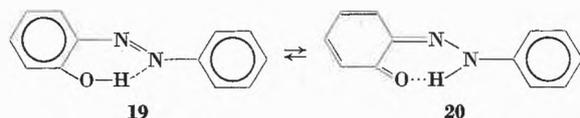
⁴⁸ H. WIELAND und A. HÖCHTLEN, *Liebigs Ann. Chem.* 505 (1933) 237.

bens 17 oder des valenztautomeren Tetrazins 18 beschrieben wird. Als vinyloges Disazoalkan kommt 17 erhebliche grundsätzliche Bedeutung zu.

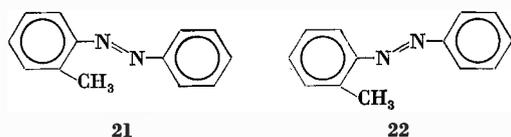


3. Struktur und Reaktionen von Azoverbindungen

Noch viele ungelöste Probleme geben uns Struktur und Eigenschaften von Azoverbindungen auf. Die *cis-trans*-Konfigurationsisomerie ist zwar seit 1938 bekannt¹⁴. Für *o*-Hydroxyazobenzol ergibt sich aus den Infrarotspektren, daß eine Wasserstoffbrücke zwischen OH-Gruppe und β -ständigem Stickstoffatom vorhanden ist; die Elektronenspektren erlaubten die Differenzierung zwischen dem *o*-Hydroxyazo-Ketohydraton-Tautomerpaar. Dadurch ist die *syn*-planare Konformation 19 für die Hydroxyazoform sichergestellt⁴⁹.



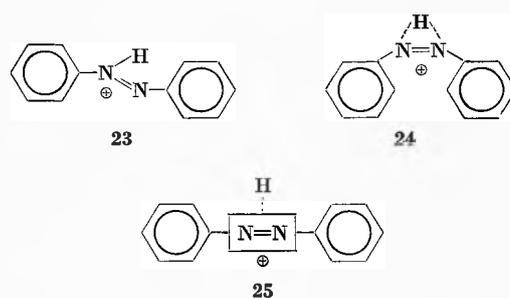
Wie steht es jedoch bei anderen Azobenzolen? Für 2-Methyl-azobenzol deuten Dipolmessungen von FEICHTMAYR⁵⁰ auf die *syn*-planare, Kalottenmodelle jedoch auf die *anti*-planare Konformation (21 bzw. 22).



Dieses Problem haben kürzlich HASELBACH und HEILBRONNER⁵¹ durch eine Auswertung der NMR-Signale der Methylprotonen dieser und verwandter Verbindungen gelöst. Zur chemischen Verschiebung tragen eine Reihe von Effekten bei, die die Abschirmung bestimmen. In diesem Fall wurden die Anisotropie der einsamen Elektronenpaare an den beiden Stickstoffatomen und der N=N-Doppelbindung, der Ringstromeinfluß des zweiten Phenylrings und der Van-der-Waals-Kontaktterm der Methylprotonen mit N_α bzw. N_β für alle Verdrillungs-

winkel der N-C-Bindung von 0° bis 180° berücksichtigt. Das Resultat ergibt, daß neben einer um 45° verdrillten *syn*-planaren Konformation, die aber nicht mit den UV-Spektren und polarographischen Daten vereinbar ist, nur die *anti*-planare Konformation 21 eine berechnete chemische Verschiebung ergibt, die mit dem experimentellen Resultat übereinstimmt. Die Übertragung auf sterisch fixierte Verbindungen (z. B. 6- und 2'-Methyl-2-hydroxyazobenzol) zeigte, daß die Rechengrundlagen richtig sind. Die Konformation 21 ist damit gesichert.

Die Beantwortung dieser Frage ist eine wesentliche Voraussetzung für die Lösung des Problems der Struktur des Azonium-Kations, d.h. des Protonierungsproduktes von Azobenzol. Die meist angenommene Struktur 23 glaubten JAFFÉ, YEH und GARDNER⁵² aufgrund von *pK*-Messungen durch 24 ersetzen zu müssen.



24 konnten GERSON und HEILBRONNER⁵³ jedoch ausschließen, da 24 nicht nur die konjugate Säure von *trans*-, sondern auch von *cis*-Azobenzol sein sollte. Daneben wurde aber noch in Betracht gezogen, daß das Proton seitlich (über einen nicht näher bekannten Mechanismus) oder als π -Komplex⁵⁴ über den beiden Azostickstoffatomen liegt (25).

Da einzig in 23 eine asymmetrische Azonium-Verbindung vorliegt, sollten sich 24 und 25 dann sicher ausschließen lassen, wenn für ein symmetrisch disubstituiertes Azobenzolderivat verschiedene physikalische oder physikalisch-chemische Daten für die beiden Substituenten in der Azoniumsäure nachgewiesen werden können. HASELBACH⁵¹ konnte zeigen, daß dies u. a. für die chemischen Verschiebungen der Methoxyprotonen von 2,2'-Dimethoxyazobenzol in stark saurer Lösung bei -30° der Fall ist.

Damit dürfte die unsymmetrische Struktur 23 wohl endgültig gesichert sein.

Mit den Protonadditionsprodukten haben wir das Gebiet der Reaktionen von Azoverbindungen betreten. Betrachten wir es im Überblick, so fällt auf, wie wenig darüber gearbeitet worden ist. Kommt dies daher, daß mit

⁴⁹ Zur Definition *syn*-planar/*anti*-planar vgl. W. KLYNE und V. PRELOG, *Experientia* 16 (1960) 521.

⁵⁰ F. FEICHTMAYR, zitiert von E. HASELBACH⁵¹.

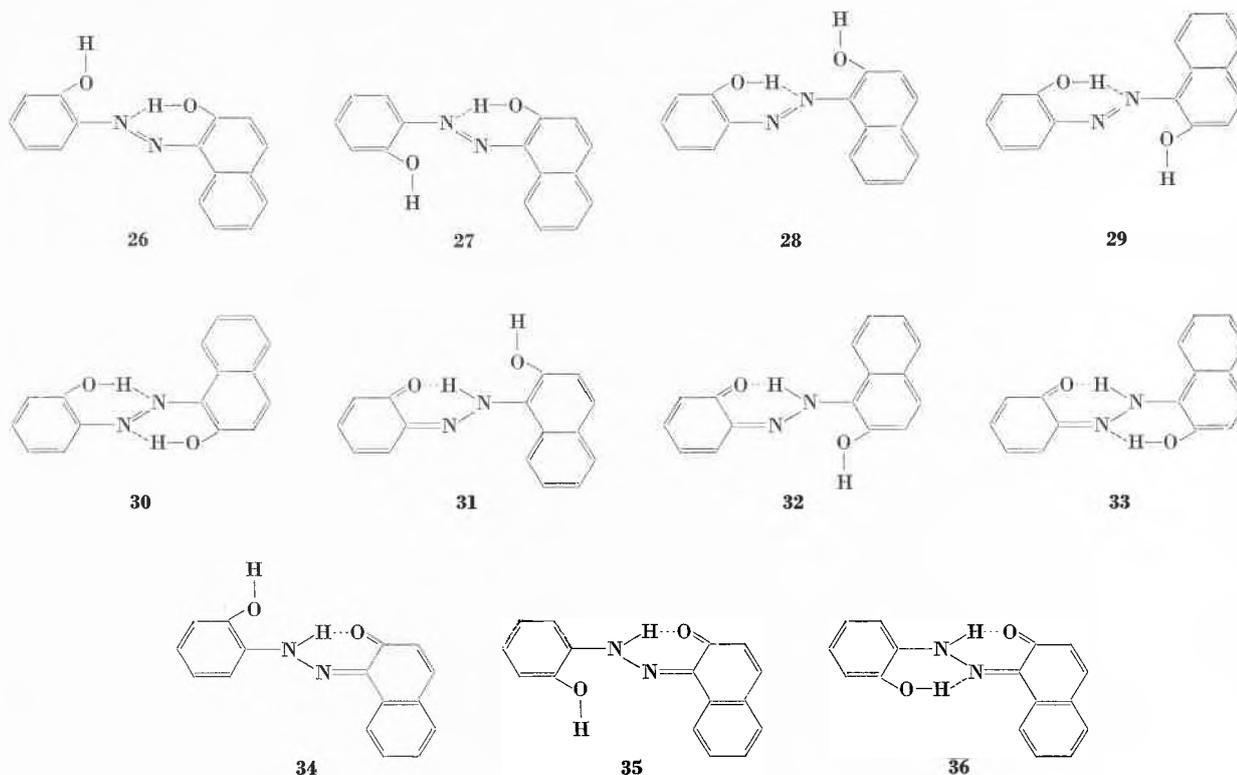
⁵¹ E. HASELBACH, Diss. ETH 1967.

⁵² H. H. JAFFÉ und R. W. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 319; S. J. YEH und H. H. JAFFÉ, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3274, 3279.

⁵³ F. GERSON und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1879.

⁵⁴ J. H. COLLINS und H. H. JAFFÉ, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4708.

⁵⁵ G. CILENTO, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 2015; G. SAUPE und H. MAIER, *Z. Naturforsch.* 18a (1963) 336.



der Herstellung des Azofarbstoffes nur noch an seine Applikation, aber zu wenig an seine chemische Reaktivität gedacht wurde?

In klarem Zusammenhang zur Applikation steht die Metallkomplexbildung. Hier sind die *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen besonders wichtig. Doch hat man bis heute noch nicht untersucht, welche der beiden OH-Gruppen in den ja durchwegs unsymmetrischen komplexbildenden Farbstoffen mit einem der Azostickstoffatome eine Wasserstoffbrücke bildet. Für einen Azofarbstoff aus einem *o*-Diazophenol und β -Naphthol sind allein für das Hydroxyazoautomere die 4 Konformationen 26 bis 30 denkbar⁵⁶. Dazu kommen noch 6 Keto-hydrazone-Isomere 31 bis 36!⁵⁷

Nahe verwandt mit diesem Problem ist die Struktur der 1:2-Metallkomplexe mit dreizähligen Liganden, d.h. Azoverbindungen, die in *o*- und *o'*-Stellung zur Azogruppe Elektronendonator-Substituenten tragen. Nachdem PFEIFFER und SAURE⁵⁸ schon 1941 die auf-

grund der WERNERSchen Koordinationslehre zu erwartenden optischen Isomeren nachweisen konnten, gelang SCHETTY⁵⁹ 1961 die chromatographische Auftrennung und Isolierung von 4 Stereoisomeren, einem sogenannten Drew-Pfitzner-Komplex mit senkrecht zueinander angeordneten Ebenen der beiden Azofarbstoffe und drei sandwichartigen Strukturen, die wir als «Schetty-Komplexe» bezeichnen möchten, da es sich hier zweifellos um die wichtigste Entdeckung der Grundlagenforschung der letzten drei Jahrzehnte auf dem Gesamtgebiet der Komplexfarbstoffe handelt. Korrelationen zwischen Spektren und Konstitution, vor allem der Einfluß der Chelatinggröße, ermöglichten, zwischen Drew-Pfitzner- und Schetty-Typen zu unterscheiden. Schetty-Isomeren unter sich zu differenzieren, wird jedoch wohl nur auf Grund von Röntgenstrukturanalysen möglich sein. Bis jetzt ist röntgenographisch erst ein Drew-Pfitzner-Typ durch A. NIGGLI *et al.*⁶⁰ aufgeklärt worden. Diese Untersuchung hat eindeutig ergeben, daß *eines*, nicht beide Azostickstoffatome als Ligand dient. Die auch in neuesten Arbeiten⁶¹ noch gebrauchte Schreibweise mit einer in bezug auf die Azogruppe symmetrischer Bindung sollte deshalb verlassen werden, obschon wir heute noch nicht wissen, *welches* der beiden Atome als Ligand dient.

⁵⁶ Auf Grund der großen *pK*-Differenz $pK_1 - pK_2$ der beiden Hydroxylgruppen (vgl. z. B. Eriochromschwarz T, $pK_1 = 6,3$, $pK_2 = 11,5$ nach G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta* 31 [1948] 678) sind die drei Konformationsisomeren 30, 33 und 36, bei denen die zweite OH-Gruppe mit dem anderen Azostickstoffatom eine H-Brücke bildet, wahrscheinlich sehr unbeständig.

⁵⁷ Die drei benzochinoiden sind sicher weniger stabil als die naphthochinoiden Isomere. Das Problem der Hydroxyazo-Tautomerie hat in neuerer Zeit E. FISCHER untersucht, vgl. Zusammenfassung in *Fortschr. chem. Forsch.* 7, (1967) 619-622.

⁵⁸ P. PFEIFFER und S. SAURE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 74 (1941) 935.

⁵⁹ G. SCHETTY und W. KUSTER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2193; G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 809, 1026, 1095, 1473, 46 (1963) 1132, 47 (1964) 921, 48 (1965) 1042; *Chimia* 18 (1964) 244.

⁶⁰ R. GRIEB und A. NIGGLI, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 317.

