

Heterocyclische Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung [1]

VON PROF. DR. S. HÜNIG [2]

IN ZUSAMMENARBEIT MIT DOZ. DR. H. BALLI, DIPL.-CHEM. E. BREITHER, DR. F. BRÜHNE,
DR. H. GEIGER, DR. E. GRIGAT, DR. FRIEDHELM MÜLLER UND DIPL.-CHEM. H. QUAST

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/L., INSTITUT FÜR ORGANISCHE
CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN UND CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

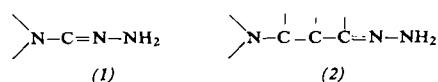
Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Es werden neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der oxydativen Kupplung mitgeteilt. Diese betreffen: Ausdehnung der Reaktion auf tautomeriefähige (vinyloge) Amidrazen-Systeme sowie auf asymmetrische Diarylhydrazine; die Aufklärung des Kupplungsschemismus für die letzteren sowie für die früher beschriebenen (vinylogen) Amidrazen-Systeme; die Eigenschaften einiger Schwermetall-Komplexfarbstoffe sowie die Synthese von Tetraaza-pentamethin- und Pentaaza-pentamethinfarbstoffen.

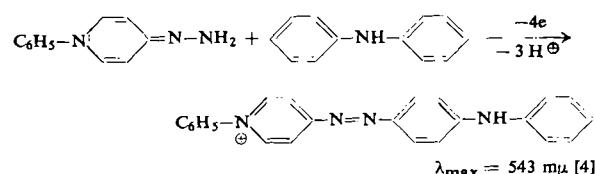
A. Einführung

Vor vier Jahren wurde in dieser Zeitschrift unter dem gleichen Titel über eine neuartige Synthese von Azofarbstoffen berichtet, die durch die übliche Azokupplung teils garnicht, teils nur indirekt zugänglich sind [3].

Das zugrundeliegende Reaktionsprinzip stellt eine Erweiterung der vom p-Phenyldiamin her bekannten oxydativen Kupplung mit aromatischen Aminen, Phenolen und reaktiven Methylenkomponenten dar, wobei ganz allgemein Verbindungen, die das Amidrazen-System (1) oder dessen Vinyloges (2) besitzen, die Rolle des p-Phenyldiamins übernehmen. Diese kupplungsfähigen Stoffe werden im folgenden als „Hydrazone“ bezeichnet.



Sowohl das Hydrazon als auch die Kupplungskomponente kann in weiten Grenzen variiert werden, wie die folgenden Beispiele zeigen [*].



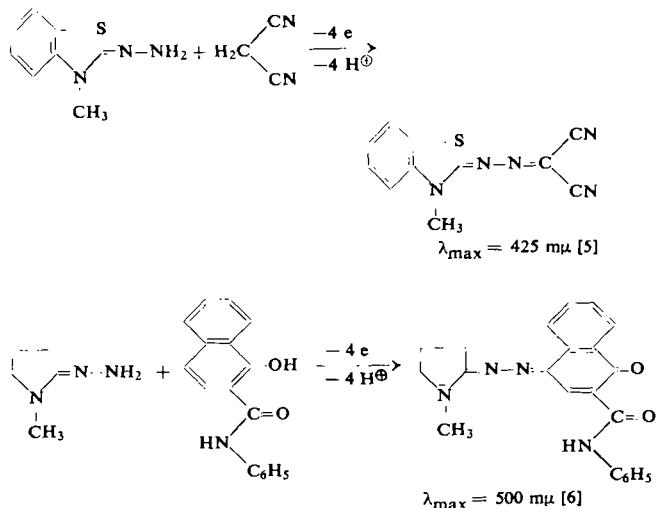
[1] XXIII. Mitteilung dieser Reihe. XXII. Mitteilung: S. Hünig u. F. Müller, Liebigs Ann. Chem. 651, 89 (1962).

[2] Anschrift: Chemisches Institut der Universität Würzburg, Röntgenring 11.

[3] S. Hünig et al., Angew. Chem. 70, 215 (1958).

[*] Alle in dieser Arbeit angegebenen optischen Daten beziehen sich auf methanolische Lösungen, falls nicht anders vermerkt.

[4] S. Hünig u. G. Köbrich, Liebigs Ann. Chem. 617, 216 (1958).

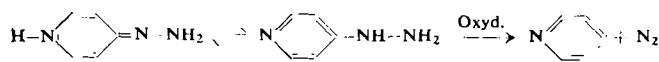


Die Zahl der kupplungsfähigen Hydrazone und der mit ihrer Hilfe aufgebauten Farbstoffe hat sich in der Zwischenzeit erheblich vermehrt. Hier werden nur diejenigen Ergebnisse behandelt, die zu einer Erweiterung des Prinzips der oxydativen Kupplung und zu einem Verständnis des Reaktionsablaufes geführt haben.

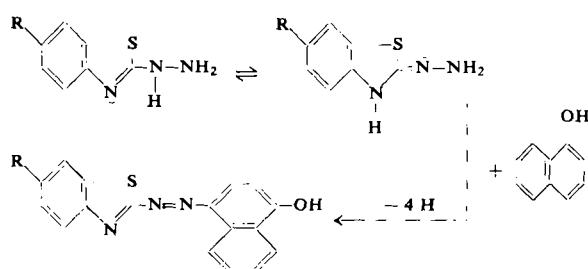
B. Oxydative Kupplung mit tautomeriefähigen Amidrazenen

Wie die Beispiele erkennen lassen, trägt das heterocyclische N-Atom der „Hydrazone“ stets eine Alkyl- oder Arylgruppe, um die Hydrazon-Form zu fixieren. Wasserstoff an dieser Stelle führt, wie schon früher betont [3], zu weitgehender Isomerisierung und damit bei der Oxydation zur glatten Abspaltung von Stickstoff [7]:

[5] S. Hünig u. K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 609, 143 (1957).
[6] S. Hünig u. F. Müller, Liebigs Ann. Chem. 651, 73 (1962).
[7] E. Thielepape u. O. Spreckelsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2929 (1922).

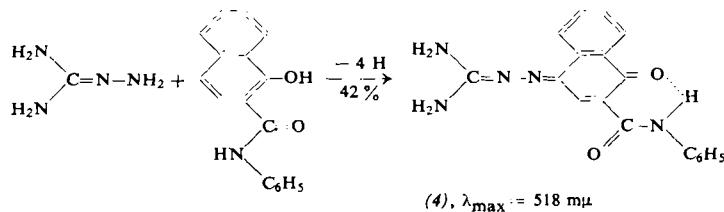


Es war zu vermuten, daß beim Einbau des Amidrazen-Systems in Heterocyclen mit geringerer Aromatisierungstendenz auch dann noch oxydative Kupplung eintritt, wenn man die Tautomerisierung nicht blockiert. Das ist der Fall beim 2-Hydrazino-benzthiazol, das durch Kaliumhexacyanoferrat(III) bei pH = 9 mit α -Naphthol zu 11 % in den erwarteten Azofarbstoff (3)



(3) Ausbeuten (optisch bestimmt) mit R = H 11 %; R = NO₂ 73 %; R = NHCOCH₃, 0 %

verwandelt wird [*] [8]. Substituenten an C-6 des Benzthiazol-Gerüstes, welche die Basizität des Hetero-N-Atomes herabsetzen, sollten die Hydrazon-Form stabilisieren und damit die Kupplungsausbeute steigern; das Umgekehrte sollte für basizitätserhöhende Substituenten gelten. Tatsächlich steigt unter gleichen Reaktionsbedingungen die Farbstoffausbeute mit 6-Nitro-2-hydrazino-benzthiazol auf 73 %, während das 6-Acetamino-Derivat keinen Farbstoff mehr bildet [8]. Bei Amidrazen-Typen, die keinen aromatisierbaren Ring enthalten, war ebenfalls mit einer Kupplung der tautomeriefähigen Typen zu rechnen. Dennoch überrascht die



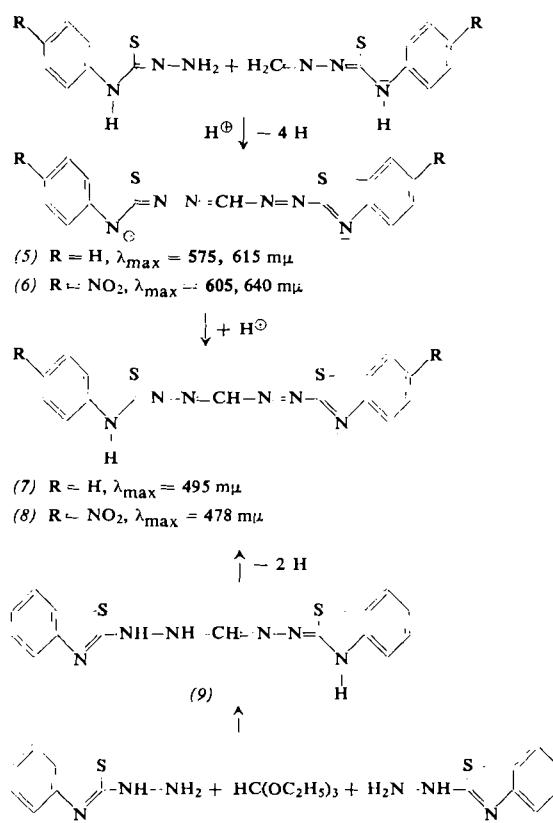
glatte Reaktion des stark basischen Aminoguanidins zum Farbstoff (4), dessen im Vergleich zu den N-Alkyl- und N-Aryl-Derivaten langwellige Absorption auffällt [6].

C. Tetraaza-pentamethinfarbstoffe

Bei der alkalischen Oxydation von 2-Hydrazino-benzthiazol in Gegenwart von Spuren Formaldehyd färbt sich die Lösung intensiv violett; mit 6-Nitro-2-hydrazino-benzthiazol entsteht eine tiefblaue Lösung, aus der Säure einen roten Farbstoff abscheidet [8]. Diese Reaktion, die inzwischen auch von E. Sawicki gefunden und zu einem empfindlichen Nachweis aliphatischer Alde-

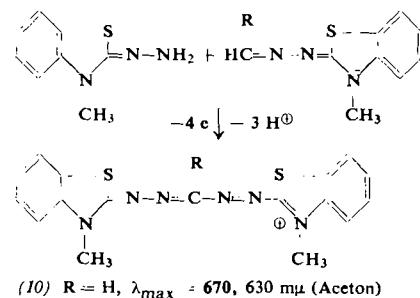
[*] Auf die Tautomerie des Farbstoffes wird nicht eingegangen.
[8] E. Breither, Diplomarbeit, Universität Marburg 1957.

hyde ausgebaut worden ist [9], führt zu den Anionen (5) und (6) der Tetraaza-pentamethinfarbstoffe (7) und (8).



Die Konstitution von (7) wurde auf unabhängigem Wege bewiesen: 2-Hydrazino-benzthiazol verbindet sich mit Orthoameisenester zum Hydrazidin (9) [*], das

sich glatt zum Farbstoff (7) dehydrieren lässt [10]. Damit steht die Reaktionsweise der 2-Hydrazino-benzthiazole in enger Parallele zur Bildung der kationischen Tetraaza-pentamethincyanine wie (10) [3,11], die E.



(10) R = H, $\lambda_{\max} = 670, 630 \text{ m}\mu$ (Aceton)

[*] Die Lage der H-Atome in der Kette ist nicht bewiesen.

[9] E. Sawicki u. Th. Hauser, Analytic. Chem. 32, 1434 (1960).

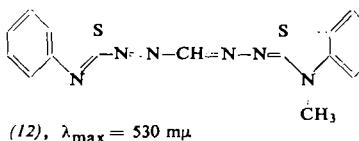
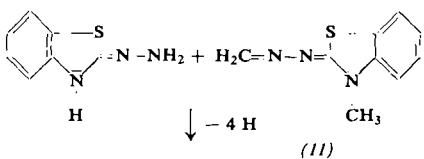
[10] F. Brühne, Dissertation, Universität Marburg 1960.

[11] S. Hünig u. K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 609, 172 (1957).

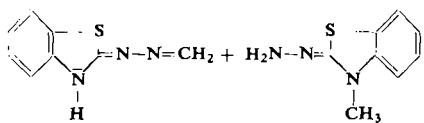
Besthorn, ohne ihre Konstitution zu kennen, schon 1910 in Händen hatte [12].

Auch diese Reaktion ist kürzlich von E. Sawicki zu einem äußerst empfindlichen Nachweis für aliphatische Aldehyde [13] und sogar für Aldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone [14] ausgebaut worden.

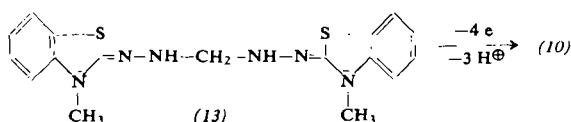
Es war wünschenswert, den einseitig alkylierten Farbstoff (12), gleichsam das Verbindungsglied zwischen (5) und (10), zum Vergleich heranzuziehen. Auch hier gelingt die oxydative Kupplung nach dem Schema



Allerdings tauchen bei der chromatographischen Reinigung nebenher die beiden symmetrischen Farbstoffe (5) und (10) auf. In der Lösung muß also teilweise eine Übertragung des Formaldehydrestes stattgefunden haben.



Es ist daher denkbar, daß (12) (auch) über die beiden letzteren Komponenten entsteht. Der leichte Austausch des Aldehydrestes legt die Frage nahe, ob die Bildung der Tetraaza-pentamethincyanine überhaupt als oxydative Kupplung zu betrachten ist. Es könnte sich nämlich z. B. N-Methyl-benzthiazol-2-on-hydrazen an das Formaldehyd-Derivat (11) addieren, unter Bildung von (13), das anschließend dehydriert wird.



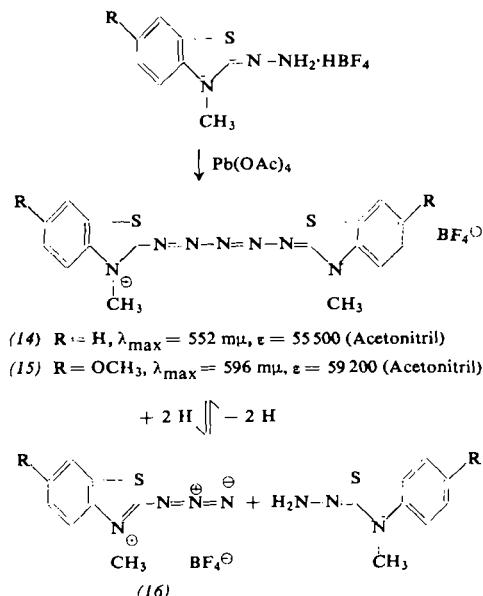
Dieser Weg ist unwahrscheinlich, da sich die Extinktion der langwelligen Bande einer Lösung von (11) in Eisessig oder Äthanol auf Zusatz von N-Methyl-benzthiazol-2-on-hydrazen nicht erniedrigt, sondern sogar leicht erhöht [10].

Sowohl der anionische Farbstoff (5) als auch der kationische Farbstoff (10) gehören dem völlig symmetrischen Cyanintypus an. Ihre längstwelligen Absorptionsbanden liegen im gleichen Bereich und weisen eine hohe molare Extinktion auf. Die lösungsmittel- und temperaturabhängigen Absorptionsmaxima [9, 11, 13] sind wahrscheinlich nicht auf die Bildung von cis-trans-Isomeren in der Azamethin-Kette zurückzuführen, sondern auf Schwingungsstrukturen [14a]. Beim Übergang zur

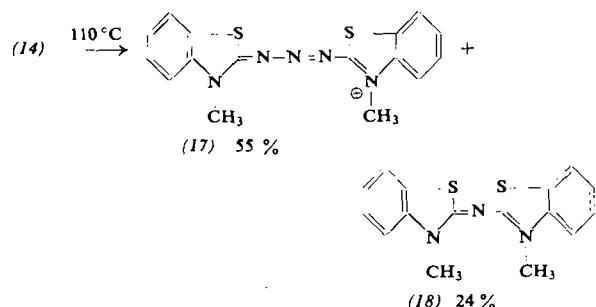
ungeladenen, unsymmetrischen „Cyaninbase“ (12) verschiebt sich erwartungsgemäß das Absorptionsmaximum hypsochrom bei gleichzeitigem Absinken der molaren Extinktion.

D. Pentaaza-pentamethincyanine

Bei der Oxydation vieler Hydrazone ohne Kupplungskomponente beobachtet man eine vorübergehende Violett- bis Blaufärbung. Diese hat – wenn die Bildung der Tetraaza-pentamethincyanine ausgeschlossen ist – ihre Ursache in der Bildung von Pentaaza-pentamethincyaninen, welche erstmals bei der Oxydation der N-Methylbenzthiazol-2-on-hydrazen-hydrofluorborate (R = H oder OCH₃) mit Bleitetraacetat in schwach saurer, methanolischer Lösung als Farbsalze gefaßt werden konnten [15].



Die Konstitution dieser basenempfindlichen Farbstoffe, welche die längste bisher bekannte Kette von N-Atomen mit konjugierten Doppelbindungen enthalten, folgt aus ihrer glatten reduktiven Spaltung mit TiCl₃ in Acetonitril. Unter Entfärbung werden zwei Reduktionsäquivalente aufgenommen. Die Spaltprodukte, das zugrundeliegende Hydrazen und das Azidiniumsalz (16), ein Vertreter der von H. Balli [16] entdeckten Substanzklasse, lassen sich eindeutig nachweisen. Umgekehrt entstehen die Pentaaza-methincyanine durch nucleophile Addition von Hydrazonen an Azidiniumsalze, wobei überschüssiges Azidiniumsalz, dessen leichte Reduzier-



[12] E. Besthorn, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1519 (1910).

[13] E. Sawicki, Th. R. Hauser, Th. W. Stanley u. W. Elbert, Analytic. Chem. 33, 93 (1961).

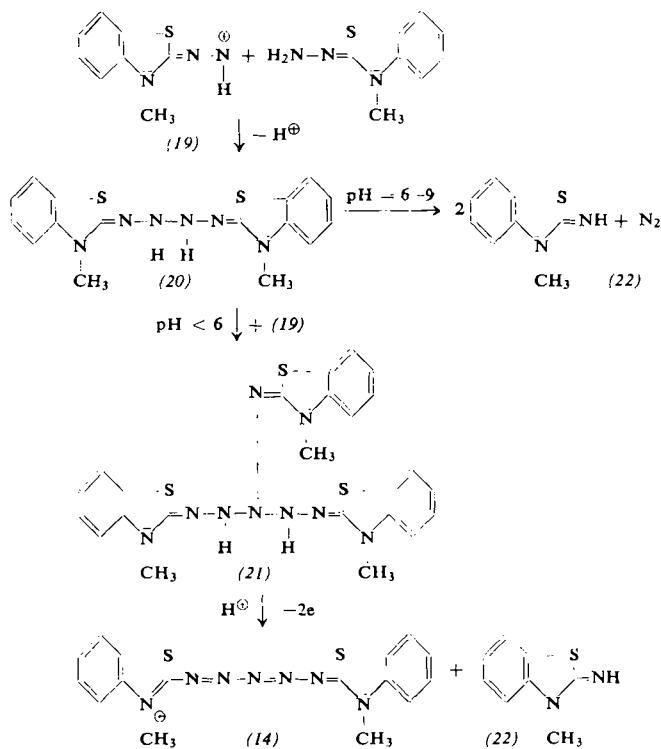
[14] E. Sawicki, Th. R. Hauser u. F. T. Fox, Analytica chim. Acta 26, 229 (1962).

[14a] Nach Untersuchungen von H. Zimmermann, München.

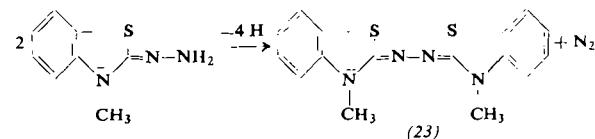
[15] S. Hünig, H. Balli u. H. Quast, Angew. Chem. 74, 28 (1962).
[16] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958); Liebigs Ann. Chem. 647, 11 (1961).

barkeit bekannt ist [16], die Rolle des Dehydrierungsmittels übernimmt. Diese Synthese läßt sich verallgemeinern, so daß auch (unsymmetrische) Farbstoffe mit anderen Heterocyclen zugänglich sind [15]. Einen weiteren Konstitutionsbeweis für die neuen Farbstoffe liefert ihr thermischer Zerfall. Unter Stickstoff-Abspaltung entstehen Triaza-trimethin- und Mono-aza-monomethincyanine, (17) und (18).

Daß die oxidative Verknüpfung zweier heterocyclischer Hydrazonmoleküle zu einer Verbindung mit *ungeradzahliger* Azamethin-Kette führt, ist unerwartet. Vermutlich handelt es sich um die Reaktion des aktiven Teilchens der oxidativen Kupplung (siehe Abschnitt F), z. B. (19), mit überschüssigem Hydrazon als Kupplungskomponente.



Das zunächst entstehende Addukt (20) wird im schwach sauren Medium nochmals von dem Elektrophil (19) zu (21) substituiert, das nun unter Dehydrierung und Abspaltung des N-Methyl-benzthiazol-2-on-imins (22) in den Pentaaza-methinfarbstoff (14) übergeht [17]. Die Sprengung einer N-N-Bindung im genannten Sinne ist durchaus wahrscheinlich: Eine Lösung des N-Methyl-benzthiazol-2-on-hydrazons entwickelt nämlich bei $\text{pH} = 6$ bis 9 mit Kaliumcyanoferrat(III) nur 45–50 % Stickstoff [18]. Als Hauptprodukt entsteht nicht, wie erwartet, nach der Gleichung



das Azin (23), sondern überraschenderweise das Imin (22) neben 10 % Azin (23) [17]. In Übereinstimmung damit werden nur 1,2 Oxydationsäquivalente verbraucht.

[17] H. Quast, Diplomarbeit, Universität Marburg 1961.

[18] H. Balli, Dissertation, Universität Marburg 1956.

Der Bildung des Imins dürfte eine innermolekulare Redoxreaktion des Dimeren (20) zugrundeliegen, eine Vermutung, die mit isotopem Stickstoff überprüft werden muß.

E. Metallkomplexe von Diaza-merocyaninen

Wie schon früher beschrieben, bildet das Diaza-merocyanin (24) unter Mitwirkung des Chinolin-N-Atoms in saurer Lösung mit Schwermetallen tieffarbige Komplexsalze [3, 5].

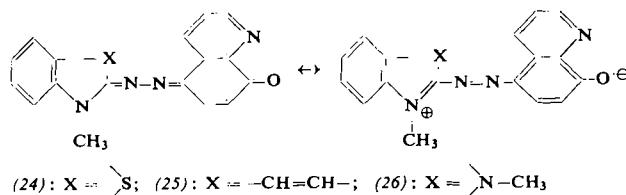
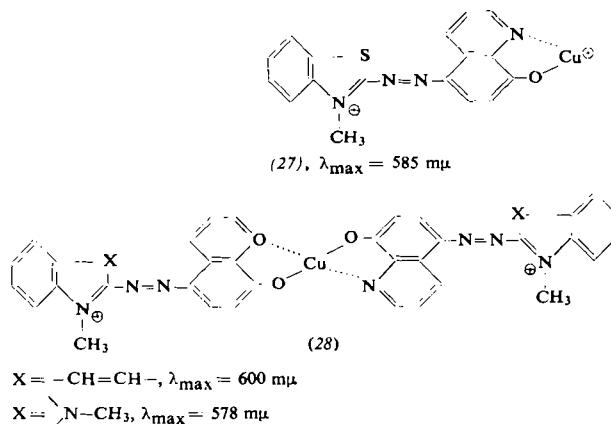


Tabelle 1. Optische Daten der Farbstoffe (24)–(26) und ihrer 1:1-Schwermetall-Komplexe [19].

	Freier Farbstoff		Bathochromer Effekt durch Komplexbildung			$\Delta\lambda_{\text{max}}^{\text{Cu}^{2+}-\text{Zn}^{2+}}$ [m μ]
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{*}}$ [m μ]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{C=O}}$ [m μ]	Zn^{2+} [m μ]	Ni^{2+} [m μ]	Cu^{2+} [m μ]	
(24)	495	6,10	56	66	79	23
(25)	520	6,13	47	51	58	11
(26)	525	6,15	27	30	31	4

[*] In Methanol

Unter Variation der Basizität des Heterocyclus wurde die Untersuchung auf das Chinolin-Derivat (25) und Benzimidazol-Derivat (26) ausgedehnt [19]. In allen Fällen nimmt der bathochrome Effekt in der Reihe $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ zu, die zugleich der allgemeinen Reihe wachsender Komplexstabilität entspricht [20]. Ag^+ und Hg^{2+} bewirken erwartungsgemäß nur eine geringe Farbänderung, da diese Ionen gestreckt angeordnete Liganden fordern [21], Chelatisierung also keinen Energiegewinn bringt. Die näher studierten Cu^{2+} -Komplexe liegen nach Aussage der Jobschen Methode [22]



[19] E. Grigat, Dissertation, Universität Marburg 1959.

[20] H. Irving u. R. J. P. Williams, Nature (London) 162, 746 (1948).

[21] G. Schwarzenbach: Experientia Suppl. V, (1956).

[22] P. Job, Ann. Chim. (10) 9, 118 (1928); (II) 6, 97 (1936); vgl. W. C. Vasburgh, A. R. Cooper u. R. K. Gould, J. Amer. chem. Soc. 63, 437 (1961).

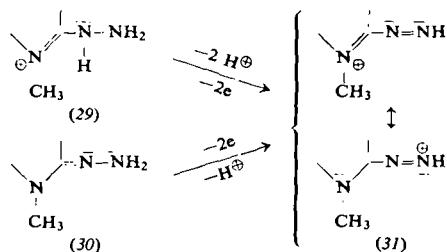
beim schwach basischen Benzthiazol-Derivat als 1:1-Komplex (27), bei den stark basischen Chinolin- und Benzimidazol-Derivaten als 1:2-Komplex (28) vor [*]. Der früher beim Benzthiazol-Farbstoff (24) vermutete 1:2-Komplex [5] läßt sich nur unter speziellen Bedingungen verwirklichen ($\lambda_{\max} = 630 \text{ m}\mu$) [23]. Die Komplexsalze gehören zu den wenigen Typen, die nur im sauren Bereich ($\text{pH} = 1$ bis 7) existieren.

Wie Tabelle 1 zeigt, nimmt schon im Grundzustand die Länge der $>\text{C}=\text{O}$ -Bindung und damit der negative Charakter des Carbonylsauerstoff-Atoms von (24) bis (26) zu. Das erklärt den Übergang zu den 1:2-Komplexen bei (25) und (26). Alle drei Farbstoffe zeigen positive Solvatochromie, der unpolaren Azino-Grenzstruktur kommt also größeres Gewicht zu [24]. Mit wachsender $>\text{C}=\text{O}$ -Bindungslänge wird die cyaninartige Bindungsverteilung stärker, d. h. im farbgebenden System, welches sich als gestörtes Elektronengas behandeln läßt [25], nimmt die Anregungsenergie von (24) nach (26) ab.

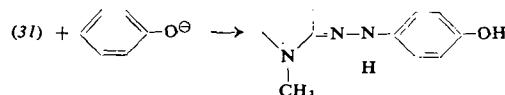
Einen Vergleich der durch Komplexierung bewirkten Verzerrung des π -Elektronensystems ermöglichen methanolische Lösungen der drei Farbstoffe, die Metall-Ionen im großen Überschuß enthalten. Unter diesen Bedingungen bilden sowohl (24) als auch (25) und (26) 1:1-Komplexe, deren Spektren die in Tabelle 1 angegebenen bathochromen Verschiebungen aufweisen. Wie man sieht, wird die Größe des Effektes durch die Polarisierbarkeit des Farbstoffs bestimmt und nicht durch dessen Polarität. Das heißt: für alle drei Kationen der Tabelle 1 sinkt die Wirkung in der Reihe (24), (25), (26). Aus demselben Grunde vermindert sich in der gleichen Reihenfolge die Differenz zwischen dem bathochromen Effekt des stark wirksamen Cu^{2+} und dem des schwach wirksamen Zn^{2+} .

F. Zum Chemismus der Reaktion

Die früher vorgebrachten Argumente [3] sprachen bereits dafür, daß die oxydative Kupplung der „Hydrazone“ in Analogie zu der der p-Phenyldiamine [26] abläuft. Danach wird unter Verbrauch zweier Oxydationsäquivalente die mesomeriestabilisierte Oxydationsstufe



(31) erreicht, die dann unter elektrophiler Substitution mit den Kupplungskomponenten zum leicht dehydrierbaren Leukofarbstoff reagiert:



[*] Die Zahl der Lösungsmittel-Liganden ist nicht bekannt. Die Formeln zeigen nur eine Grenzstruktur.

[23] H. Klamberg, persönliche Mitteilung.

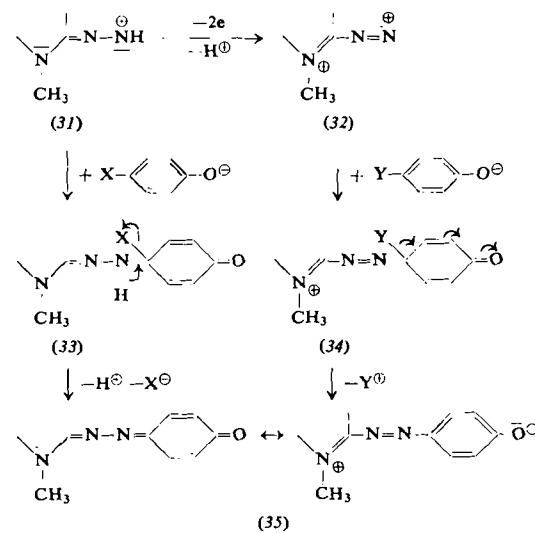
[24] Vgl. z. B. S. Hünig u. O. Rosenthal, Liebigs Ann. Chem. 592, 161 (1955); K. Dimroth, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, Heft 3, 3 (1953).

[25] H. Kuhn, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 165 (1949).

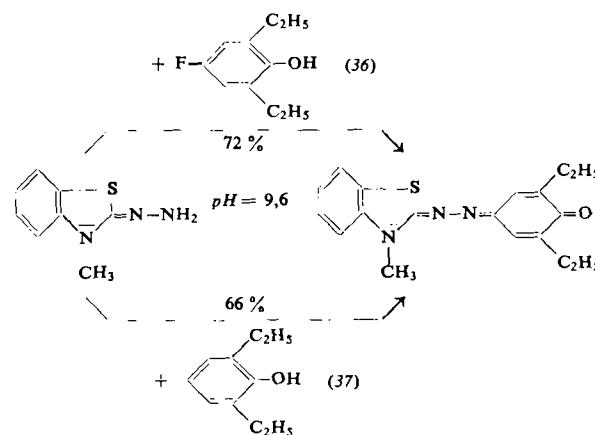
[26] J. Eggers u. H. Frieser, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 372 (1956); J. Eggers, ibid. 60, 987 (1956); L. K. J. Tong u. M. C. Glesmann, J. Amer. chem. Soc. 78, 5827 (1956); 79, 583, 592 (1957).

Insgesamt werden also vier Oxydationsäquivalente verbraucht. Die pH-Abhängigkeit des polarographischen Halbstufenpotentials mehrerer Hydrazone bestätigt diese Auffassung [27]. In einem pH-Bereich, in dem das Hydrazon als Kation (29) vorliegt, beträgt das Verhältnis übertragene Protonen/übertragene Elektronen 1:1, bei höherem pH, d. h. vom freien Hydrazon (30) ausgehend, dagegen 1:2. Damit erscheint der Dehydrierungsschritt genügend gesichert.

Allerdings schließt das Polarogramm nicht aus, daß das Verhältnis statt 1:2 auch 2:4 sein kann, d. h. es könnte wenigstens ein kleiner Teil des Hydrazons auf die sehr energiereiche Oxydationsstufe (32) gehoben werden, die als zweifellos äußerst kupplungsaktives Diazonium-Ion die gesamte Kupplung bewirken könnte. Die Wahl einer geeigneten Kupplungs-



komponente erlaubt die Entscheidung. Wie das Formelschema zeigt, kupplt die Oxydationsstufe (31) auch mit Phenolen, die einen anionisch abspaltbaren p-Substituenten X besitzen, wobei unmittelbar der Farbstoff (35) entsteht. Für die Oxydationsstufe des Diazonium-Ions (32) ist dies nicht möglich. Hier tritt nur bei einem kationisch austretenden p-Substituenten (y) Kupplung ein. Entsprechend kupplt das zum Test ausgewählte 4-Fluor-2,6-diäthylphenol (36) nicht mit p-Nitrobenzol-diazoniumsalz. Dagegen entsteht bei der oxydativen Kupplung sogar noch mehr Farbstoff als mit 2,6-Diäthylphenol (37) [28].



Damit scheidet der Reaktionsweg über die Diazonium-Stufe (32) aus, und die Formulierung über die „Diazonium-Stufe“ (31) gewinnt an Gewicht [28].

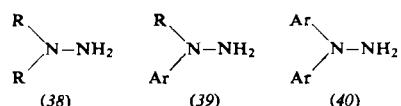
[27] S. Hünig u. H. Balli, Liebigs Ann. Chem. 628, 56 (1959).

[28] S. Hünig, H. Balli, H. Nöther u. H. Geiger, Liebigs Ann. Chem. 628, 75 (1959).

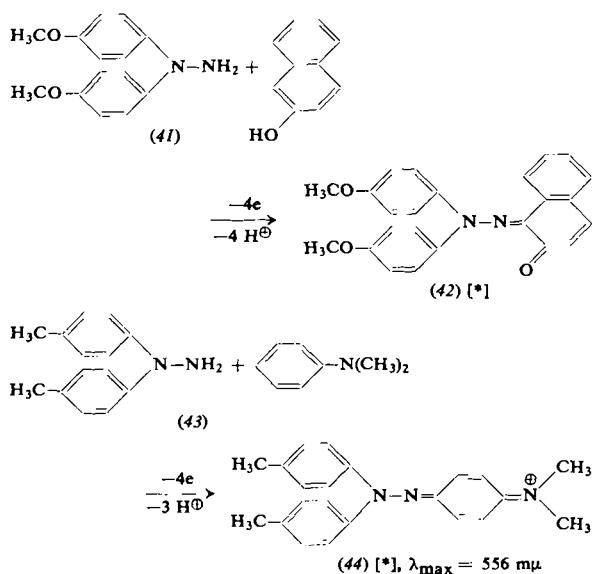
G. Oxydative Kupplung der asymmetrischen Diarylyhydrazine

a) Die entstehenden Farbstoffe

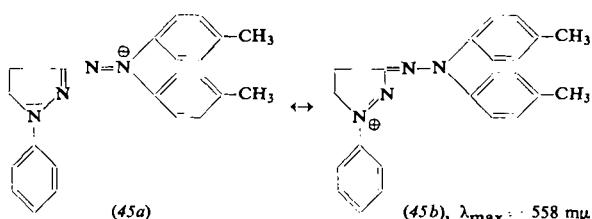
Die umgekehrte Anwendung des Phenylologie-Prinzips auf die p-Phenylendiamine bzw. des Vinylologie-Prinzips auf die Amidrazone (1) führt zu Hydrazinen, die als Dialkylhydrazine (38), Alkylarylhydrazine (39) und Diarylhydrazine (40) der oxydativen Kupplung unterworfen wurden.



Während mit (38) und (39) keine Kupplungsprodukte zu fassen sind, entstehen aus symmetrischen Diarylyhydrazinen, wie (41) und (43), sowohl mit Phenolen als auch mit Aminen die nach der oxydativen Kupplung zu erwartenden Farbstoffe:



Die Phenol-Farbstoffe, wie (42), sind Chinon-mono-hydrazone, während die kationischen Aminfarbstoffe sich von den Chinon-diimmonium-Ionen ableiten [29] und demgemäß besonders hydrolyse-empfindlich sind. Selbst das als inneres Aldehyd-hydrazen aufzufassende 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin, dessen Kupplungsaktivität gegenüber Diazoniumsalzen bekannt ist [30], lässt sich mit asymmetrischen Diarylyhydrazinen oxydativ verknüpfen. Wie die Grenzstrukturen (45a) und (45b) erkennen las-



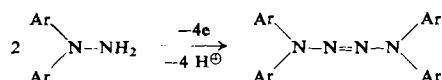
[*] Es ist jeweils nur eine Grenzstruktur aufgeschrieben.

[29] S. Hünig u. P. Richters, Chem. Ber. 91, 442 (1958).

[30] G. F. Duffin u. J. D. Kendall, J. chem. Soc. (London) 1954, 408.

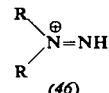
sen, entspricht das Farbsalz einem asymmetrischen 1,3-Diaza-trimethincyanin-Farbstoff, dessen endständige Heteroatome nicht in einen Ring eingebaut sind. Damit ist das Prinzip der oxydativen Kupplung auf eine Verbindungsklasse ausgedehnt worden, die mit ihrem klassischen Vorbild, den p-Phenylendiaminen, nur noch wenig Ähnlichkeit besitzt. Die prinzipiell gleichartige Reaktion (siehe unten) rechtfertigt die Abhandlung an dieser Stelle, obwohl die Kupplungsprodukte nicht mehr als Azofarbstoffe im engeren Sinne zu bezeichnen sind.

Die oxydative Kupplung der Diarylyhydrazine liefert die Farbstoffe mit 10 bis 50 % Ausbeute, da die nebenher verlaufende Eigenkupplung zu Tetrazenen [31] bisweilen zur Hauptreaktion wird.

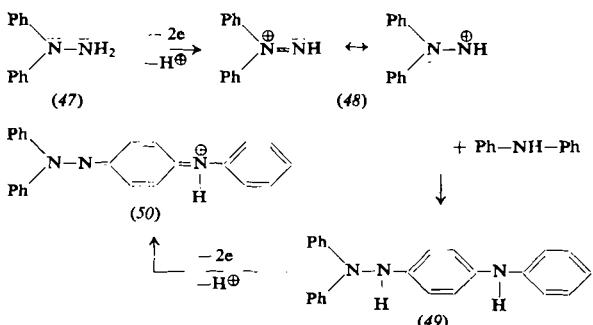


b) Zum Chemismus der Farbstoffbildung

Der Nachweis des Dialkyl-diazenium-Ions (46), das bei der Oxydation asymmetrischer Dialkylhydrazine in saurer Lösung entsteht [32], und die Analogie der oxydativen Kupplung der asymmetrischen Diarylyhydrazine zu



der der p-Phenylendiamine und der Hydrazone vom Typ (1) und (2) lassen auch hier gleichartige Zwischenstufen vermuten. So sollte z. B. 1,1-Diphenyl-hydrazin (47) zunächst zum mesomeren Diazenium-Ion (48) dehydriert werden, das dann die Kupplungskomponente (z. B. Diphenylamin) elektrophil substituiert, wonach der Leukofarbstoff (49) sofort zum Farbstoffkation (50) dehydriert wird.



Den Farbstoff (50) hat H. Wieland bereits 1910 isoliert, und zwar nach der Oxydation von (47) in saurer Lösung ohne Zusatz von Diphenylamin [33]. H. Wieland formuliert auf Grund einer sorgfältigen Studie einen anderen Reaktionsweg [34]. Danach verbindet sich Diphenylhydroxylamin (51) – auf unbekanntem Wege aus

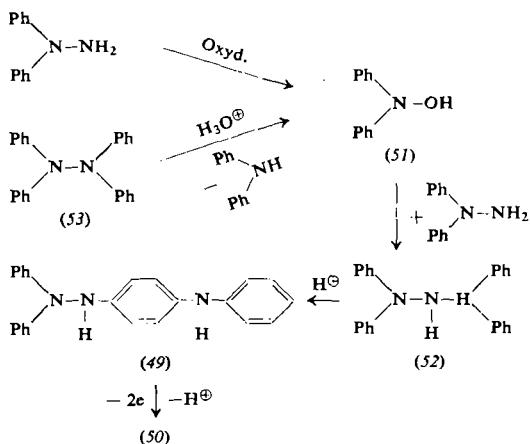
[31] E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 190, 167 (1878).

[32] W. R. McBride u. H. W. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 79, 572 (1957); W. H. Urry, H. W. Kruse u. W. R. McBride, ibid. 79, 6568 (1957); W. R. McBride u. E. M. Bens, ibid. 81, 5546 (1959).

[33] H. Wieland u. E. Wecker, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3260 (1910).

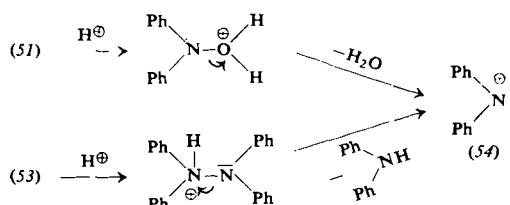
[34] H. Wieland u. A. Roseen, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 494 (1912).

Diphenylhydrazin entstanden – mit Diphenylhydrazin zum hypothetischen Triazan (52), das durch Säuren zum Leukofarbstoff (49) umgelagert und dann zum roten Farbsalz (50) dehydriert wird.

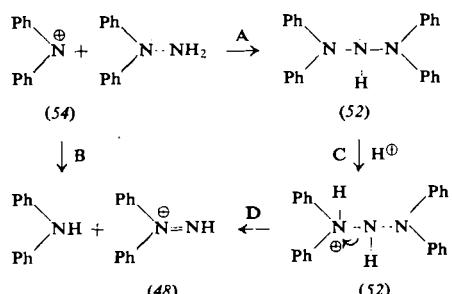


Tatsächlich bildet sich der Farbstoff aus Diphenylhydrazin auch ohne Oxydationsmittel, wenn Diphenylhydroxylamin oder Tetraphenylhydrazin (53) zugesetzt wird [34]. Die saure Spaltung von (53) in Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin war schon bekannt [35].

Die „enorme Reaktivität“ des Diphenylhydroxylamins in saurer Lösung beruht zweifellos auf der von verschiedenen Beispielen [36] bekannten Bildung des Diarylazanium-Kations (54), das primär auch bei der Spaltung der Tetraarylhydrazine entstehen muß.



Es ist also die Frage zu entscheiden, ob (54) (über A) mit Diphenylhydrazin zunächst zum symmetrischen Triazan (52) reagiert oder ob es (über B) als kräftiges Dehydrierungsmittel direkt das kuppelnde Diphenylazanium-Ion (48) erzeugt.

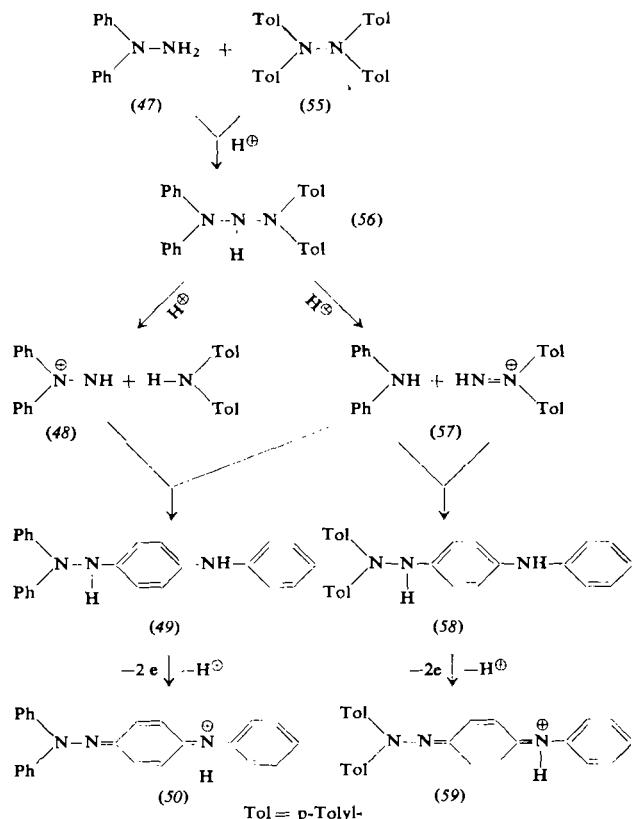


Selbst wenn das hypothetische Triazan (52) entstehen sollte, müßte dessen protonenkatalysierte Umlagerung über C nach D in den oben vorgeschlagenen Kupplungsweg einmünden. Die Unterscheidung zwischen den Mög-

[35] H. Wieland u. St. Gamberjan, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1501 (1906).

[36] Vgl. K. H. Meyer u. W. Reppe, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 327 (1921).

lichkeiten A und B bringt die Reaktion zwischen Tetra-p-tolylhydrazin (55) und Diphenylhydrazin in saurer Lösung [10]:



Nach H. Wieland ist in diesem Falle das nicht mehr symmetrische Triazan (56) zu erwarten, dessen saure Spaltung sowohl das Diphenylazanium-Kation (48) als auch das Di-p-tolylazanium-Kation (57) liefern sollte. Damit wäre der Weg zur Bildung von zwei Farbsalzen freigegeben: (50) über (49) und (59) über (58). Es entsteht aber nur der Diphenyl-Farbstoff (50) [*]. Damit entspricht die oxidative Farbstoffbildung ebenfalls dem Reaktionsprinzip der oxydativen Kupplung, das einen erstaunlich breiten Gültigkeitsbereich besitzt. Dieses Prinzip stellt eine Variante der elektrophilen Substitution aromatischer Verbindungen und reaktiver Methylen-Verbindungen dar: der angreifende Partner wird nicht durch Säure-Basen-Reaktion – wie bei der Sulfonierung und Nitrierung – sondern durch Dehydrierung erzeugt.

Die hier beschriebenen Untersuchungen verdanke ich der selbständigen Mitarbeit der im Titel genannten Herren, sowie der geschickten Hilfe von Herrn W. Brenninger. Mein besonderer Dank gilt der großzügigen Förderung dieses Arbeitsprogrammes durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Beide Institutionen gewährten dankenswerter Weise auch Stipendien an einige Mitarbeiter. Der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen/Rhein, sei für ihre zusätzliche Unterstützung ebenfalls herzlich gedankt.

Eingegangen am 30. Juli 1962 [A 233]

[*] Die gemeinsame Oxydation von Diphenylhydrazin und Di-p-tolylhydrazin führt erwartungsgemäß zum Gemisch der Farbstoffe (50) und (59). Die Kupplungsgeschwindigkeit von (48) und (57) ist also von gleicher Größenordnung.