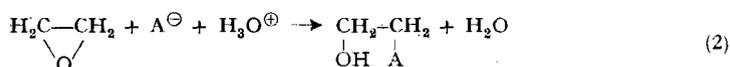
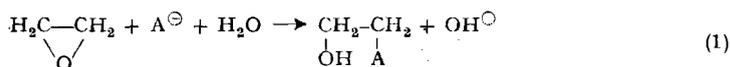


203. Zur Reaktivität von Farbstoffepoxiden

von H. Hopff und P. Lienhard

(1. VI. 62)

Die Kinetik der Ringöffnung von Epoxiden in wässriger Lösung ist seit einer umfangreichen Untersuchung von BRÖNSTED, M. & M. KILPATRICK¹⁾ gut bekannt. In neutralem oder schwach alkalischem Medium verläuft die Reaktion mit einem Anion A[⊖], wie in Gleichung (1) am Beispiel des Äthylenoxids formuliert, unter Freisetzung eines Hydroxyl-Ions. Analog erfolgt die Ringöffnung in saurer Lösung unter Aufnahme eines Protons (Gleichung (2)).



BRÖNSTED *et al.* konnten zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit massgeblich von 2 Faktoren abhängig ist. Einmal ist der nucleophile Charakter von A[⊖] wesentlich. Bei der Umsetzung in neutraler Lösung nimmt die Geschwindigkeit in der Reihe J[⊖] > Br[⊖] > Cl[⊖] > CH₃COO[⊖] > C₆H₅COO[⊖] > ClO₄[⊖] ~ 0 ab. Andererseits wird die Reaktivität des Epoxidringes durch Substituenten stark beeinflusst. Elektrophile Reste wie -CH₂Cl vermindern die Elektronendichte im Ring und erleichtern den Angriff von A[⊖]. Bei der Reaktion in saurer Lösung liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

BRÖNSTED und Mitarbeiter beschränkten ihre Versuche auf wasserlösliche Epoxide. ROSS²⁾ erweiterte die Anwendung der Messmethode später auf wasserunlösliche Verbindungen, durch Wahl von Aceton/Wasser als Lösungsmittel und von Thiosulfat als besonders nucleophilem Anion. Seine ausgedehnte Untersuchung bestätigte im Wesentlichen die von BRÖNSTED aufgedeckten Gesetzmässigkeiten.

Über die Ringöffnungstendenz von Farbstoffepoxiden sind keine quantitativen Aussagen bekannt geworden, und die Messung ist unter den Bedingungen der ROSS'schen Versuche wegen der Eigenfarbe nicht möglich. Durch Anpassung des Lösungsmittels und potentiometrische pH-Messung lässt sich jedoch die Kinetik der Ringöffnung verfolgen und die Gültigkeit der BRÖNSTED-Regeln nachweisen.

Darstellung der Farbstoffe. In den Vergleich einbezogen wurden Azofarbstoffe mit verschiedenartigen Epoxidresten. Am leichtesten zugänglich sind Kupplungsprodukte des Dialkylanilins I, welches durch Alkylierung von N-Methylanilin mit

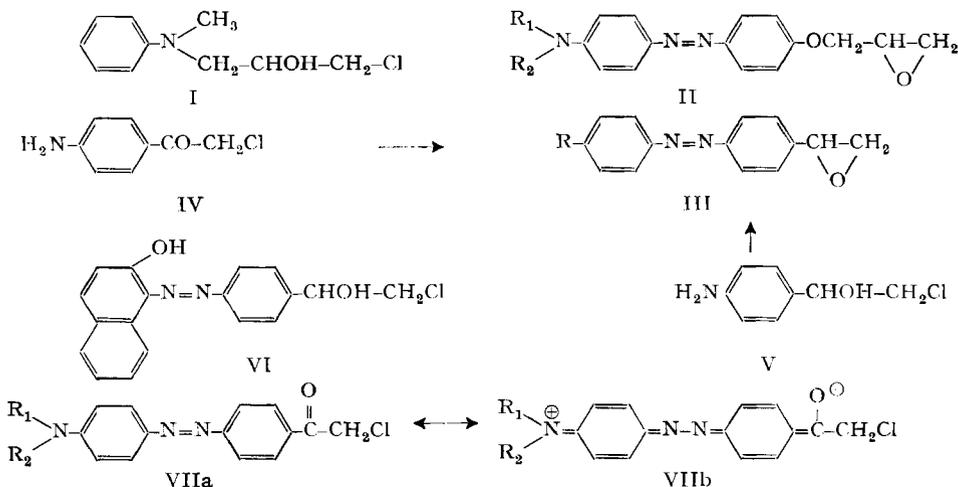
¹⁾ J. N. BRÖNSTED, M. & M. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. 51, 428 (1929).

²⁾ W. C. J. ROSS, J. chem. Soc. 1950, 2257.

Epichlorhydrin erhalten wird³⁾⁴⁾. Die Bildung des Epoxides wird in allen Fällen am Schluss der Synthese durch Umsetzung des Chlorhydrins mit Ätzalkalien erzielt.

Farbstoffe der Formel II werden aus dem Reaktionsprodukt von *p*-Nitrophenol mit Epichlorhydrin durch Reduktion des Nitrokörpers, Diazotierung und Kupplung in bekannter Art erhalten⁵⁾⁶⁾.

Azokörper mit Styroloxidgruppen (wie III) sind bisher nicht beschrieben worden. Wir erhielten sie aus *p*-Aminophenacylchlorid (IV), aus welchem zuerst die Azoverbindung aufgebaut und diese anschliessend nach MEERWEIN-PONNDORF⁷⁾ reduziert wurde.



Beim Azokörper mit β -Naphthol als Kupplungskomponente (VI) ist die Überführung in das Epoxid schwierig, weil dieses mit Naphtholatgruppen benachbarter Molekeln reagiert. Es bildet sich ein harzartiges Oligomeregemisch und die Ausbeute an monomerem Epoxid ist gering.

Die Reduktion der Carbonylgruppe versagt bei Azoverbindungen der Konstitution VII. Als Grund hierfür nehmen wir in Analogie zum Verhalten enolisierbarer Verbindungen⁸⁾ und unter Berücksichtigung der Grenzform VIIb die Bildung stabiler Aluminiumsalze am Enol-Sauerstoff an.

Eine vielseitige Synthese von Azofarbstoffen der Formel III geht von *p*-Aminostyrolchlorhydrin (V) aus. Man erhält die Verbindung bei der Reduktion von *p*-Nitrostyrolchlorhydrin⁹⁾ mit amalgamiertem Aluminium in Äther, ohne dass das aliphatische Chloratom eliminiert wird. Das Amin ist zwar instabil und verharzt bei der Isolierung; doch ist es leicht diazotierbar und liefert die Azokörper in guter Ausbeute.

³⁾ W. DAVIES & W. E. SAVIGE, J. chem. Soc. 1950, 890.

⁴⁾ ICI, Belg. P. 571740 (1958).

⁵⁾ O. STEPHENSON, J. chem. Soc. 1954, 1571.

⁶⁾ ICI, Belg. P. 578746 (1959).

⁷⁾ Vgl. H. HOPFF & H. KELLER, Helv. 42, 2457 (1959).

⁸⁾ H. LUND, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1520 (1937).

⁹⁾ BOULT, WADE & TENNANT, Brit. P. 735545, 738616 (1953).

Geschwindigkeit der Ringöffnung. BRÖNSTED und Mitarbeiter¹⁾ fanden für die Reaktion von Epoxiden mit einem Anion A^{\ominus} in wässriger Lösung entsprechend Gleichung (1) ein Zeitgesetz 2. Ordnung:

$$-\frac{d(\text{Epoxid})}{dt} = k_2 \cdot (\text{Epoxid}) \cdot (A^{\ominus}). \quad (3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist im pH-Bereich 4–8,5 von der H^+ -Konzentration unabhängig.

Wir untersuchten die Umsetzung von Alkalijodiden mit Epoxiden in Dioxan-Wasser 3:1. Durch Zugabe von Perchlorsäure entsprechend dem freigesetzten Alkali wurde die Lösung im angegebenen pH-Intervall gehalten. Zum Nachweis, dass Gleichung (3) auch in diesem Lösungsmittel gültig ist, bestimmten wir die Reaktionsgeschwindigkeit von Epichlorhydrin in Gegenwart wechselnder Jodidmengen (Tab. 1).

Tabelle 1. Ringöffnungsgeschwindigkeiten von Epichlorhydrin durch Jodide

Versuch	1	2	3	4	5
Salzgehalt (Molarität)	KJ (0,195)	KJ (0,097)	NaJ (0,096) + NaClO ₄ (0,1)	NaJ (0,192)	NaJ (0,192) + J ₂ (0,006)
$k_2 \cdot 10^3$	27,0	40,9	32,3	32,3	32,6

Versuche 3 und 4 zeigen, dass unabhängig von der Anfangskonzentration an Jodid dieselbe Geschwindigkeitskonstante resultiert. Bedingung ist, dass die Ionenstärke konstant gehalten wird. Selbst das Gegenion K^+ resp. Na^+ beeinflusst indirekt

Tabelle 2. Ringöffnungsgeschwindigkeit verschiedener Epoxide

Epoxid	$k_2 \cdot 10^3$
Propylenoxid	9,03
Epichlorhydrin	27,0
Glycidylphenylsulfid (2,3-Epoxypropyl-phenyl-sulfid)	8,33
Glycidylphenyläther	8,79
Glycidyl-(4-nitrophenyl)-äther	24,3
Glycidyl-(4-phenylazo-phenyl)-äther	12,53
Glycidyl-(4-aminophenyl)-äther $\rightarrow \beta$ -Naphтол	10,35
N-Methyl-N-glycidyl-anilin	4,45 (4,32)
4-Nitro-N-methyl-N-glycidyl-anilin	15,0
4-Methyl-N-acetyl-N-glycidyl-anilin	5,31
Dimethyl-glycidyl-phenyl-ammoniumjodid	125
Anilin \rightarrow N-Methyl-N-glycidyl-anilin	6,89
4-Chloranilin \rightarrow N-Methyl-N-glycidyl-anilin	7,37
4-Nitranilin \rightarrow N-Methyl-N-glycidyl-anilin	8,68 (9,12)
3-Nitranilin \rightarrow N-Methyl-N-glycidyl-anilin	8,74 (10,09)
Styroloxid	2,97
4-Nitrostyroloxid	6,35
1,3,5-Triepoxyäthylbenzol ⁷⁾ (Smp. 64°)	7,28
4-Phenylazo-styroloxid	2,38
4-Aminostyroloxid $\rightarrow \beta$ -Naphтол	2,93
4-Aminostyroloxid \rightarrow N,N-Di-(β -hydroxyäthyl)-anilin	3,00

die Reaktion. Versuch 5 zeigt schliesslich, dass eine Spur Jod, wie sie bei längerer Versuchsdauer stets auftritt, auf die Umsetzung praktisch ohne Einfluss ist.

Für die Gegenüberstellung einer Reihe von Epoxiden wurde wiederum Dioxan-Wasser 3:1 als Lösungsmittel und Kaliumjodid in einer Anfangskonzentration von 0,2 M gewählt. Über die bei 20° ermittelten Geschwindigkeitskonstanten orientiert Tabelle 2.

Der von BRÖNSTED und Mitarbeitern aufgezeigte Einfluss von elektronenanziehenden Substituenten im Sinne einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die vorliegenden Messwerte mehrfach belegt. Epichlorhydrin reagiert dreimal rascher als Propylenoxid. Ebenso eindeutig beschleunigen Nitrogruppen in den aromatischen Epoxiden die Reaktion. In der Glycidylätherreihe wirkt sich die Einführung einer Azogruppe geschwindigkeitserhöhend aus. Beim β -Naphthol-Farbstoff wird allerdings dieser Zuwachs zum Teil durch die elektronenliefernde Hydroxygruppe abgefangen.

Beim Übergang vom Glycidylphenyläther zum N-Methyl-N-glycidyl-anilin geht die Reaktivität unter der Einwirkung der nucleophilen Aminogruppe zurück. Deren basischer Charakter kann durch eine Acetylgruppe abgeschwächt werden, was sich umgekehrt in einer erhöhten Geschwindigkeitskonstante auswirkt (z. B. 4-Methyl-N-acetyl-N-glycidyl-anilin). Ist der Epoxypropylrest an ein Ammonium-Stickstoffatom gebunden, so wird die höchste gemessene Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Die Quaternisierung des Stickstoffs in Methylglycidylanilin erhöht die Geschwindigkeit um mehr als das 25fache.

Eine scheinbare Anomalie offenbart die Reihe von Azoverbindungen aus N-Methyl-N-glycidyl-anilin. Elektronenanziehende Substituenten in der Diazokomponente erhöhen wiederum die Konstante. Doch bringt die Nitrogruppe in der 4-Stellung nicht den durch Mesomerie zu erwartenden Zuwachs gegenüber der 3-Stellung.

SAWICKI¹⁰⁾ hat einen analogen Abfall bei der Acidität des 4'- resp. 3'-Nitro-4-dimethylamino-azobenzols beobachtet. Bei der photometrischen Bestimmung ist die 3'-Nitroverbindung scheinbar stärker sauer als das mesomeriefähige 4'-Isomere. Die Erklärung dafür haben ZOLLINGER und Mitarbeiter¹¹⁾ in Assoziationsvorgängen gefunden, denen das 4'-Nitroderivat besonders stark unterworfen ist. Werden die Assoziationskräfte durch Zusatz einer oberflächenaktiven Substanz herabgesetzt, so erscheint die 4'-Nitroverbindung tatsächlich als stärker saures Isomeres.

Wir haben diese Beobachtung auf die Reaktion der Epoxide mit Jodiden übertragen und die Geschwindigkeitskonstante unter Zusatz eines Arylpolyglykoläthers gemessen. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle 2 in Klammern angeführt. Während die Reaktion beim Grundkörper Methylglycidylanilin unverändert abläuft, ist bei den Nitroazofarbstoffen eine deutliche Zunahme der Geschwindigkeit festzustellen. Der Einfluss des Dispergators ist beim 3-Nitroderivat grösser. Offenbar sind die Assoziationskräfte beim 4-Nitro-Isomeren so stark, dass die Hilfsmittelmenge nicht ausreicht, um sie aufzuheben.

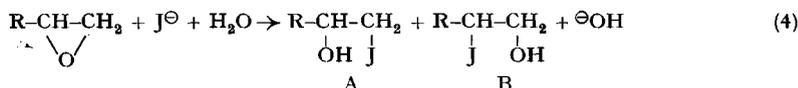
In der Styroloxidreihe führt die Einführung einer Nitrogruppe in den Phenylrest zur Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit.

¹⁰⁾ E. SAWICKI, *J. org. Chemistry* 27, 605 (1956).

¹¹⁾ A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN & H. ZOLLINGER, *Chimia* 13, 366 (1959).

Die Konstante von Triepoxyäthylbenzol erreicht nicht ganz den dreifachen Wert von Styroloxid, da die Epoxyäthylgruppen sich gegenseitig als schwach nucleophile Substituenten beeinflussen. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Azokörpern bewirkt hier ein Azorest keine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante. 4-Phenylazo-styroloxid, das einfachste Azobenzolepoxid, reagiert sogar langsamer als Styroloxid, obwohl sich in dieser Verbindung die acidifizierende Wirkung eines Azorestes besonders stark auswirken sollte.

Der Phenylrest selbst liesse auf Grund seines negativen induktiven Effektes einen reaktionsbeschleunigenden Einfluss auf die Epoxidgruppe erwarten. Die untersuchten Verbindungen lassen gerade eine gegenteilige Beeinflussung erkennen. Glycidylphenyläther reagiert langsamer und Styroloxid wesentlich langsamer als Propylenoxid. Die vorliegenden Daten reichen zur lückenlosen Erklärung dieser Beobachtung nicht aus. Immerhin ist zu berücksichtigen, dass von den beiden möglichen Reaktionsprodukten A und B (Gleichung 4) in Analogie zu andern basischen Ringöffnungsreaktionen bei Epoxypropyl-Derivaten bevorzugt das Isomere A, bei Styroloxid dagegen vorwiegend B entsteht¹²⁾. Zur Bildung des Isomeren B muss die Base J[⊖] am C-Atom benachbart zum Substituenten R angreifen. Es ist anzunehmen, dass grosse Substituenten (wie z. B. der Phenylkern) den Zutritt des Jodid-Ions erschweren und die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion herabsetzen können.



Experimenteller Teil

4-Nitrophenyl-glycidyläther. Aus 4-(β-Hydroxy-γ-chlor-propoxy)-nitrobenzol⁵⁾ durch Umsetzen mit der theoretischen Menge Kaliumhydroxid in Äthanol. Aus Aceton gelbe Kristalle mit Smp. 68–69°¹⁴⁾.

C₉H₉O₂N (195,17) Ber. C 55,38 H 4,65 O 32,79% Gef. C 55,47 H 4,76 O 32,85%

4-(β-Hydroxy-γ-chlor-propoxy)-anilin. Zu 5,4 g Aluminiumfolie (amalgamiert¹³⁾) in 300 ml Äther wurden 4,63 g (20 mMol) 4-(β-Hydroxy-γ-chlor-propoxy)-nitrobenzol gegeben, dann wurde ein Kühler aufgesetzt und durch diesen 12 ml Wasser in dem Masse zugetropft, dass der Äther ständig im Sieden gehalten wurde. Nach Abklingen der Reduktion wurde das Gemisch 1/2 Std. auf dem Wasserbad gekocht, dann vom Aluminiumhydroxid filtriert und dieses gut mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden 2mal mit je 25 ml 1N Salzsäure und 2mal mit Wasser geschüttelt, dann getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es verblieb ein öliges Rückstand von 0,01 g oder 0,2% des eingesetzten Nitrokörpers. Das mit Salzsäure abgetrennte Amin wurde direkt weiter verarbeitet.

4-(β-Hydroxy-γ-chlor-propoxy)-anilin → β-Naphtol. Die salzsaure Lösung desamins wurde mit 10 ml 2N Natriumnitrit-Lösung bei 0° diazotiert. Zu 3,17 g (22 mMol) β-Naphtol in 11 ml 2N Natronlauge und 11 ml 2N Soda liess man die Diazolösung unter Eiskühlung in 15 Min. zulaufen. Nach 2 Std. wurde der Farbstoff abgenutscht, neutral gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 5,33 g oder 75% der Theorie, Smp. 131–134°. Durch weiteres Umkristallisieren stieg der Smp. auf 135–136°.

C₁₅H₁₇O₃N₂Cl Ber. C 63,95 H 4,80 N 10,73 Cl 9,94%
(356,81) Gef. " 63,79 " 4,74 " 10,80 " 10,16%

Glycidyl-(4-aminophenyl)-äther → β-Naphtol. 714 mg des Chlorhydrins in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden 1/2 Std. mit 4 g feingepulvertem Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur

¹²⁾ R. E. PARKER & N. S. ISAACS, Chem. Reviews 59, 737 (1959).

¹³⁾ A. I. VOGEL, Text-book of practical organic Chemistry, S. 198 (1957).

gerührt. Man spülte mit 300 ml Äther und gleichviel Wasser in einen Scheidetrichter, stellte mit 2N Salpetersäure schwach sauer und schüttelte die organische Phase 4mal mit je 300 ml Wasser aus. Hierauf wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft. Rückstand 640 mg, chlorfrei. Nach Umkristallisieren aus Benzol (1mal : 588 mg Kristallisat) wurde das Produkt an der 100fachen Menge Alox III (WOELM, neutral) chromatographiert. Mit Tetrachlorkohlenstoff wurden 561 mg (88%) Epoxid eluiert. Orangefarbene faserartige Kristalle vom Smp. 138–138,5°.

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ (320,34) Ber. C 71,24 H 5,03 O 14,98% Gef. C 71,44 H 4,95 O 14,97%

4-(β -Hydroxy- γ -chlor-propoxy)-azobenzol. 1,16 g (5 mMol) 4-(β -Hydroxy- γ -chlor-propoxy)-nitrobenzol wurden in Äther mit amalgamiertem Aluminium reduziert und die Lösung anschliessend unter reduziertem Druck eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde in 3 ml Eisessig aufgenommen und mit einer Lösung von 535 mg (5 mMol) Nitrosobenzol in 10 ml Äthanol vermischt. Man liess 1 Std. kalt und $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Dampfbad reagieren, dampfte die Hauptmenge Lösungsmittel ab und trug in Wasser ein. Das dabei abgeschiedene braune feste Produkt wurde an der 50fachen Menge Alox III (neutral) chromatographiert. Mit Benzol-Methylenchlorid wurden 951 mg (65%) kristallines Chlorhydrin vom Smp. 65–66° (aus Cyclohexan) eluiert.

Glycidyl-(4-phenylazo-phenyl)-äther. Zu 580 mg des Chlorhydrins in 10 ml Äthanol tropfte man 10 ml 1N Natronlauge. Nach kurzem Stehen kristallisierte das Epoxid aus. Man neutralisierte mit Salzsäure und filtrierte den Farbstoff ab. Aus Äthanol 382 mg gelbe Blättchen, Smp. 86,5–87°, ferner aus Mutterlauge 80 mg, Smp. 82–85°; Ausbeute total 90%. Zur Analyse wurde aus Cyclohexan umkristallisiert (Smp. 86,5–87°).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,28) Ber. C 70,85 H 5,55 O 12,58% Gef. C 70,97 H 5,67 O 12,75%

Phenyl-glycidyl-sulfid. 10,2 ml (0,1 Mol) Thiophenol in 100 ml 1N KOH/Methanol wurden bei 0–10° tropfenweise mit 8 ml (0,1 Mol) Epichlorhydrin in 20 ml Methanol versetzt. Dann wurde ohne Kühlung 1 Std. gerührt und darauf trockenes CO_2 eingeleitet, bis eine Probe nach Verdünnen mit Wasser pH 7–8 zeigte. Man filtrierte von den ausgeschiedenen Salzen, verdampfte das Lösungsmittel und destillierte das zurückgebliebene Öl unter Vakuum. Bei 79–82°/0,2 Torr gingen 7,77 g Glycidylverbindung über. Durch Titration mit Thiosulfat²⁾ wurde der Gehalt an Epoxid zu 96,5% ermittelt. Ausbeute 45%.

4-Methyl-N-acetyl-N-(β -hydroxy- γ -chlor-propyl)-anilin. 9,98 g (0,05 Mol) 4-Methyl-N-(β -hydroxy- γ -chlor-propyl)-anilin¹⁴⁾ wurden in 100 ml Äthanol gelöst und mit 9,5 ml (0,1 Mol) Acetanhydrid versetzt. Man liess 48 Std. bei Raumtemperatur stehen, goss nach Abdampfen des Lösungsmittels auf Eis und nutschte das kristalline Produkt ab. Aus Aceton 9,75 g (81%) vom Smp. 77–78°; nach Umkristallisieren aus Äther rechtwinklige Plättchen vom Smp. 80,5°.

4-Methyl-N-acetyl-N-glycidyl-anilin. In die Lösung von 1,21 g Acetylderivat in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden 5 g pulverisiertes Kaliumhydroxid eingetragen. Die Suspension wurde $\frac{1}{2}$ Std. gerührt. Man filtrierte ab, wusch mit Äther nach und dampfte ein: Rückstand 1,08 g Öl, das beim Abkühlen in Benzol/Cyclohexan kristallisierte. Ausbeute 0,669 g (75%) Würfelchen vom Smp. 42,5–43° (umkristallisiert aus Petroläther).

$C_{12}H_{15}O_2N$ (205,25) Ber. C 70,22 H 7,37 O 15,59% Gef. C 70,16 H 7,37 O 15,84%

Dimethyl-glycidyl-phenyl-ammoniumjodid. 3,26 g (20 mMol) N-Methyl-N-glycidyl-anilin³⁾ wurden in 10 g Methyljodid gelöst und 5 Tage bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Das dabei abgeschiedene zähflüssige Produkt löste man in 50 ml Wasser und extrahierte diese Lösung 17 Std. mit Äther; danach war sie klar und farblos. Sie enthielt pro g 0,243 mMol Epoxid (Titration mit Thiosulfat²⁾) und wurde für die kinetischen Messungen direkt verwendet. Ausbeute 63%.

4-Nitro-N-methyl-N-glycidyl-anilin. 1,52 g (10 mMol) 4-Nitro-N-methylanilin wurden in 8 ml (100 mMol) Epichlorhydrin 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Man destillierte das überschüssige Epichlorhydrin unter reduziertem Druck ab und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol um. Zunächst kristallisierte unverändertes Ausgangsprodukt in gelben Plättchen. Nach Einengen der Mutterlauge fielen gelbe Nadelchen aus, die in reiner Form Smp. 81–82° zeigten.

$C_{10}H_{12}O_3N_2$ (208,22) Ber. C 57,68 H 5,81 N 13,46% Gef. C 57,58 H 6,08 N 13,64%

¹⁴⁾ Alle Smp. sind unkorrigiert.

Kupplungsprodukte des N-Methyl-N-glycidyl-anilins (s. Tab.3). Die Kupplungen wurden in bekannter Art in essigsaurer Lösung durchgeführt. Die erhaltenen Chlorhydrine wurden aus Benzol umkristallisiert. Zur Bildung des Epoxids versetzte man eine Lösung des Chlorhydrins in Methanol mit methanolischer 1 N Kalilauge im Überschuss. Nach kurzer Zeit setzte die Abscheidung von Kaliumchlorid ein. Man liess 15 Min. reagieren und verdünnte nun mit Wasser, wobei das Salz in Lösung ging und der Farbstoff ausgefällt wurde.

Tabelle 3. *Kupplungsprodukte von N-Methyl-N-glycidyl-anilin*

Diazokomponente	Chlorhydrin	Epoxid				
		Smp. ¹⁵⁾	Smp. ¹⁵⁾	Summenformel	C ¹⁸⁾	H ¹⁶⁾
Anilin	107–107,5°	85–86°	C ₁₆ H ₁₇ ON ₃	70,83 71,09	6,32 6,49	5,99 6,01
4-Chloranilin	120–121°	85,5–86°	C ₁₆ H ₁₆ ON ₃ Cl	63,47 63,59	5,66 5,54	5,28 5,47
3-Nitranilin	137–137,5°	127,5–128°	C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₄	61,53 61,48	5,16 4,90	15,37 15,56
4-Nitranilin	135,5–136°	131,5–132°	C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₄	61,53 61,43	5,16 5,32	15,37 15,43

p-Aminophenacylchlorid \rightarrow β -Naphтол. 16,96 g (0,1 Mol) *p*-Aminophenacylchlorid¹⁷⁾ wurden in 21 ml Salzsäure ($d = 1,19$) und der gleichen Menge Wasser warm gelöst. Die Lösung wurde abgekühlt, wobei das Hydrochlorid in feinen Nadeln ausfiel. Nach Zugabe von 80 g Eis wurde mit 7 g festem Natriumnitrit in 10 Min. diazotiert. – 15,86 g (0,11 Mol) β -Naphтол wurden in 55 ml 2N Natronlauge und 110 ml 2N Sodalösung gelöst, mit Eis versetzt und die klare Diazolösung in 10 Min. zulaufen gelassen. Nach 20 Min. wurde der Farbstoff abgenutscht, mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet (27,5 g) und aus 100 ml Dimethylformamid umkristallisiert: 14,26 g feine orangefarbene Stäbchen vom Smp. 205–206° (Zers.). Beim Verdünnen der Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Äthanol fielen weitere 2,83 g des Produktes aus. Ausbeute total 53%. Bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Isobutanol stieg der Smp. auf 210–211°.

C₁₈H₁₃O₂N₂Cl (324,76) Ber. C 66,57 H 4,04 Cl 10,92% Gef. C 66,56 H 4,23 Cl 11,04%

Styrolchlorhydrin-azo- β -naphтол. In einem Destillierkolben mit Rührer wurden 4,09 g (20 mMol) Aluminiumisopropylat in 100 ml Isopropylalkohol gelöst und 3,26 g (10 mMol) des Phenacylfarbstoffs zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren in leichtem Sieden gehalten, so dass pro Min. 5–10 Tropfen übergingen. Nach 3½ Std. blieb der Aceton-Nachweis im Destillat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin negativ. Nun wurden noch 40 ml Isopropylalkohol abdestilliert und im Rückstand nach dem Erkalten die Aluminiumverbindung mit Wasser zerlegt. Zur Abtrennung des Farbstoffs wurde das Reaktionsgemisch in 800 ml 5-proz. Kochsalzlösung eingetragen und die Suspension mit Salzsäure stark sauer gestellt (pH ca. 2). Nach mehrstündigem Stehen wurde der Farbstoff abgenutscht, neutral gewaschen und je einmal aus Äthanol und Benzol umkristallisiert: 2,68 g (82%) Farbstoff vom Smp. 146–148°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol wurde der Farbstoff analysenrein in orangefarbenen rechteckigen Plättchen vom Smp. 150–151° erhalten.

C₁₈H₁₅O₂N₂Cl (326,78) Ber. C 66,17 H 4,63 N 8,57% Gef. C 66,23 H 4,81 N 8,44%

¹⁵⁾ P. COHN & P. FRIEDLÄNDER, Ber. deutsch.-chem. Ges. 37, 3034 (1904).

¹⁶⁾ Obere Zeile: für Epoxid berechneter Wert; untere Zeile: gefundener Wert.

¹⁷⁾ Nach F. KUNCKELL, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2644 (1900), aus Acetanilid und Chloracetylchlorid dargestellt.

p-Nitrostyrolchlorhydrin. Durch Nitrierung von Styrolchlorhydrin in Mischsäure wird *p*-Nitro- α -chloromethyl-benzylnitrat erhalten, welches man in siedender Salzsäure verseift⁹⁾.

p-Aminostyrolchlorhydrin. 5,4 g einer dünnen Aluminiumfolie wurden in Streifen geschnitten und amalgamiert¹³⁾. Dann gab man 8,08 g (40 mMol) *p*-Nitrostyrolchlorhydrin in 300 ml Äther zu und leitete die Reaktion durch Zutropfen von Wasser ein. Die Zugabe von total 6 ml Wasser erfolgte in dem Masse, dass der Äther in leichtem Sieden blieb. Nach Abklingen der Reaktion kochte man noch $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss, filtrierte vom Bodenkörper und wusch mit Äther nach. Die vereinigten Ätherlösungen wurden zur Abtrennung des Amins 2mal mit 50 ml 1 N Salzsäure und 1mal mit Wasser geschüttelt, dann getrocknet und abgedampft: Rückstand 0,05 g (0,6%) Nitrokörper. Durch Neutralisieren der salzsauren Lösung kann das Amin als farblose Flüssigkeit gewonnen werden. Für die Darstellung von Azokörpern wurde die saure Lösung direkt verwendet.

p-Aminostyrolchlorhydrin \rightarrow β -Naphtol. Die Lösung von 4 mMol *p*-Aminostyrolchlorhydrin in 10 mMol Salzsäure aus der Reduktion von Nitrostyrolchlorhydrin wurde unter Eiskühlung mit 2 ml 2 N Natriumnitrit-Lösung versetzt und $\frac{1}{2}$ Std. gerührt. – Je 4,4 mMol β -Naphtol, Natriumhydroxid und Soda wurden in Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und die Diazolösung in 20 Min. zugegeben. Nach beendeter Kupplung wurde der Farbstoff abgenutscht und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 981 mg (75%), Smp. 148,5–149,5°. Das mehrmals umkristallisierte Produkt erwies sich als identisch mit dem aus *p*-Aminophenacylchlorid erhaltenen.

*Styroloxid-azo- β -naphtol*¹⁸⁾. In die Lösung von 650 mg (2 mMol) Styrolchlorhydrin-azo- β -naphtol in 400 ml frisch über Calciumhydrid dest. Tetrahydrofuran wurden 4 g fein pulverisiertes Ätzkali eingetragen. Die Suspension wurde $\frac{3}{4}$ Std. bei Zimmertemperatur gerührt, dann die überstehende Lösung dekantiert und der Bodenkörper mit kleinen Portionen Äther gespült. Die vereinigten Lösungsmittelauszüge wurden mit 2 N Salpetersäure schwach sauer gestellt und bei Raumtemperatur auf ca. 100 ml eingeeengt. Die Lösung wurde in 500 ml Äther aufgenommen, im Scheidetrichter 5mal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand – 537 mg, chlorfrei (BEILSTEIN-Probe) – wurde auf der 100fachen Menge Alox Aktivität III (neutral) chromatographiert. Nach einem kleinen Vorlauf wurde mit Benzol eine kristalline Substanz eluiert, die sich als Epoxidfraktion erwies. Die nachfolgenden Fraktionen mit Äther und Aceton enthielten durchwegs harzartige Gemische, die nicht kristallisierten. Epoxidfraktion: 200 mg (35%) vom Smp. 118–122°. Beim Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan wurde zuerst ein harzartig amorpher Anteil in geringer Menge abgeschieden. Aus dem Filtrat kristallisierte das Epoxid in orangen viereckigen Plättchen vom Smp. 122–122,5°. IR.-Spektrum: Spezifische Epoxidbande¹⁹⁾ bei 2,222 μ ($\epsilon = 2,40$); 1,3,5-Triepoxyäthylbenzol (Smp. 64°) als Vergleichssubstanz: 2,218 μ ($\epsilon = 4,20$).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ (290,31) Ber. C 74,47 H 4,86 O 11,02% Gef. C 74,56 H 4,91 O 11,21%

p-Aminostyrolchlorhydrin \rightarrow *N,N*-Di-(β -hydroxyäthyl)-anilin. Die Diazolösung aus 10 mMol *p*-Aminostyrolchlorhydrin wurde bei 0° zur Lösung von 1,99 g (11 mMol) *N,N*-Di-(β -hydroxyäthyl)-anilin («Dioxäthylanilin») in 11 ml 1 N Salzsäure gegeben. Man rührte 1 Std. und liess dann im Verlaufe von 4 Std. 52 ml 2 N Natriumacetat-Lösung zulaufen. Danach war die Kupplung beendet und das Produkt harzartig abgeschieden. Man dekantierte die wässrige Phase und kristallisierte den Farbstoff aus Essigester: 1,85 g dunkelrote Nadeln mit Smp. 114–115,5°. Den öligen Mutterlaugenrückstand gab man auf eine Säule mit 25 g Alox III und eluierte mit Essigester noch 1,195 g kristallinen Farbstoff mit Smp. 114–115°. Ausbeute total 84%. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester Smp. 117–118°.

Entsprechendes Epoxid. 1,09 g (3 mMol) des Chlorhydrins wurden in 15 ml Äthanol gelöst und mit 15 ml 1 N Natronlauge versetzt. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Epoxid kristallin ab. Nach 10 Min. setzte man Eiswasser zu und nutschte das Produkt ab. Aus Essigester umkristallisiertes Epoxid: 879 mg (Smp. 152–153°), aus der Mutterlauge zusätzlich 61 mg (Smp. 149,5–150,5°). Ausbeute 96%. Das analysenreine Produkt zeigte den Smp. 157,5–158° (Essigester).

$C_{18}H_{21}O_3N_3$ (327,37) Ber. C 66,03 H 6,47 O 14,66% Gef. C 66,18 H 6,67 O 14,57%

¹⁸⁾ Vgl. PAUL LIENHARD, Diss. ETH 3185, Zürich 1961.

¹⁹⁾ R. F. GODDU & D. A. DELKER, *Analyt. Chemistry* 30, 2013 (1958).

4-Phenylazo-styrolchlorhydrin. 5 mMol *p*-Nitrostyrolchlorhydrin wurden reduziert und die ätherische Lösung bei Zimmertemperatur eingedampft. Die Lösung des Amins in 3 ml Eisessig versetzte man mit 535 mg (5 mMol) Nitrosobenzol in 10 ml Äthanol und erhitze die Mischung $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbad. Man befreite vom Lösungsmittel und trennte den gelben Azokörper von rotgefärbten Nebenprodukten auf einer Säule mit 50facher Menge Alox III (neutral). Mit Benzol wurden 618 mg kristallines Chlorhydrin eluiert (Smp. 88–90°, 48%). Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan Smp. 95–96°.

4-Phenylazo-styroloxid. Aus 522 mg Chlorhydrin wurden in Äthanol mit 5 ml 2N Natronlauge 373 mg (83%) Epoxid mit Smp. 68,5–70° gebildet. Zur Analyse wurde aus Cyclohexan umkristallisiert (Smp. 72°).

$C_{14}H_{12}ON_2$ (224,26) Ber. C 74,99 H 5,38 O 7,14% Gef. C 75,18 H 5,36 O 7,36%

Kinetische Messungen. Der Gehalt der Epoxide wurde, sofern nicht analysenreine Präparate zur Untersuchung gelangten, nach ROSS²⁾ titrimetrisch bestimmt. Für das Lösungsmittel Dioxan-Wasser 3:1 wurde das erstere nach HESS & FRAHM²⁰⁾ gereinigt. Als Masslösungen wurden 1N KJ und 1N NaJ (Konzentrationen jodometrisch ermittelt) sowie eine 0,1N HClO₄ aus chemisch reiner Perchlorsäure verwendet. Als Dispergator bei der Untersuchung von Assoziationserscheinungen diente Hostapal CV.

Im Messgefäß thermostatierte man eine Mischung von 16 ml Jodidlösung, 4 ml Wasser (resp. 4 ml 10proz. Lösung von Hostapal CV hochkonz.) und 50 ml Dioxan über Nacht auf 20,0° ± 0,1°. Dann setzte man ca. 0,5 mMol Epoxid (genau eingewogen) zusammen mit 10 ml Dioxan zu. Durch Zugabe einer kleinen Portion Perchlorsäure wurde die Lösung schwach sauer gestellt (pH > 4,5), beim Durchlaufen des Neutralpunktes (Glaselektrode) die korrespondierende Reaktionszeit notiert und erneut Säure zugesetzt.

Zur Auswertung musste man zunächst die geringen Mengen freies Alkali, die zu Beginn bereits vorhanden sind, ermitteln. Dazu wurde der Säureverbrauch als Funktion der Reaktionszeit *t* aufgezeichnet und auf die Zeit 0 extrapoliert. Dieser Blindwert wurde vom Säureverbrauch abgezogen. Aus dem derart korrigierten Säurewert wurden die zur Zeit *t* vorhandenen Mengen Jodid und Epoxid berechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden in bekannter Art graphisch ermittelt¹⁸⁾.

SUMMARY

The reactivity of several dyestuffs containing epoxy groups has been examined by comparative determination of the velocity of the ring opening reaction with alkali iodides in dioxane-water mixtures.

Technisch-Chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule

²⁰⁾ K. HESS & H. FRAHM, Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 2627 (1938).