

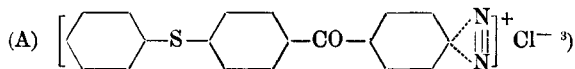
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Beitrag zur Kenntnis des Kupplungsvorganges [Heteropolare, XXVI¹⁾]

Von W. Dilthey und C. Blankenburg

(Eingegangen am 21. Januar 1935)

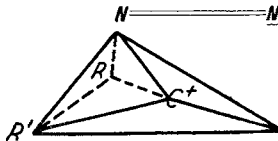
Vor nicht ganz 2 Jahren²⁾ wurden einige äußerst beständige Diazoniumsalze beschrieben, von denen das 4-Phenthiolbenzophenon-4-diazoniumchlorid (A) zur weiteren Aufklärung des Kupplungsvorganges (K.V.) herangezogen wurde.



Entsprechend den bisherigen Anschauungen ergab sich, daß eine ganz einheitliche Auffassung des K.V. nicht möglich ist, was ja bei einem Prozeß, dessen Dauer je nach den Komponenten von einigen Sekunden bis zu einigen Wochen reicht, auch nicht weiter verwunderlich ist.

¹⁾ XXV. Mitteilung: Ztschr. phys. Chem. im Druck (1935).

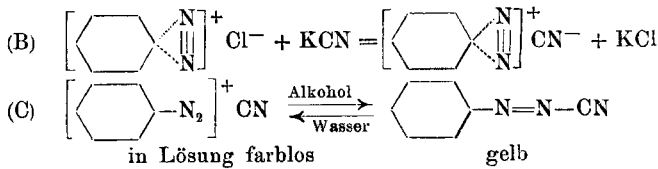
²⁾ Heteropolare, XVIII: Dies. Journ. [2] 135, 36 (1932). Hier ist ein sinnstörender Druckfehler zu berichtigen. Seite 37, Zeile 27 von oben muß es statt Ammonium- natürlich Ammeniums Salze heißen. Auch sei die räumliche Formel Vb eines aliphatischen Diazokörpers übersichtlicher gestaltet:



³⁾ Eine in bezug auf die Bindungsart der N-Atome symmetrische Elektronenformel hat bereits Harold King (Journ. chem. Soc. 1924, 2598) für die Diazoniumsalze vorgeschlagen. Elektronentheorie einerseits und farbtheoretische Betrachtungen auf räumlicher Grundlage andererseits gestatten somit unabhängig voneinander eine Diazoniumformel aufzustellen, die ein besseres Bild von den Eigenschaften dieser Salze gibt als die alte Blomstrandsche Valenzformel.

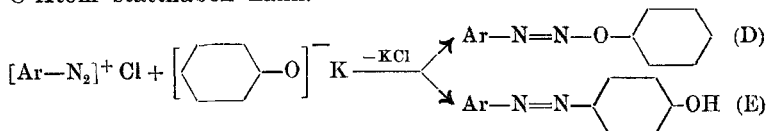
1. Der Kupplungsvorgang beginnt mit einem Ionenaustausch.

Dies ist anzunehmen z. B. bei der Umsetzung von Diazoniumsalz mit Kaliumcyanid.



Es bildet sich zunächst das echte in Lösung farblose Diazoniumcyanid (B), das als Salz mit schwachem Anion, wenn man die ionenerhaltende Kraft des Wassers durch Alkohol abschwächt, in das unpolare, der Azogruppe wegen gelbe Benzolazocyan (C) übergeht.

In derselben Weise wird man den Kupplungsprozeß formulieren können bei den weniger in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung kuppelnden Nitroparaffinen, Arylnitromethanen, Acetessigestern, Acetondicarbonsäureestern usw., womit man dann zwanglos zu den Phenolen käme. Auch hier könnte eine Ionenreaktion das primäre sein, zumal da der Eingriff der aktiven Komponente sowohl am Sauerstoff als auch an einem C-Atom statthaben kann.



Beide Reaktionen, auch die nach (E) können das Endresultat von Ionenreaktionen sein, beide gleichzeitig nebeneinander verlaufen, und es ist nicht erforderlich, daß (D) der primäre Vorgang sei, auch wenn nachgewiesenermaßen (D) nach (E) umgekuppelt werden kann.

Wie sehr hier mit Übergängen zu rechnen ist, lehrt die Untersuchung der Kupplungsprodukte mit Nitrophenolen, von denen diejenigen mit Pikrinsäure und Dinitrophenol ausgesprochene, echte Salze sind¹⁾, und somit Resultate eines Ionenaustauschs sein müssen. Bei schwächeren Anionen werden

¹⁾ O. Dimroth u. Mitarb., Ber. 50, 1534 (1917).

sich aus solchen Primärsalzen nach (D) die unpolaren Oxydiazokörper oder bei hierzu geeigneten Phenolen Oxyazofarbstoffe entwickeln können.

Erst bei den Phenoläthern, die keine Alkalisalze nach Art der gewöhnlichen Phenolate (vgl. aber weiter unten) und somit auch keine solchen Ionenreaktionen liefern können, aber dennoch in alkalischem Medium leichter kuppeln als in saurem, zeigt sich, daß dem Alkali eine spezielle kupplungsfördernde Wirkung zukommt, die abseits der gewöhnlichen Salzbildung liegen muß und nur in einer Aktivierung der Phenoläther-Molekel bzw. eines ihrer Teile bestehen kann.

Und damit kommen wir zur zweiten Möglichkeit, der Einleitung des Kupplungsmechanismus.

2. Der Kupplungsvorgang beginnt mit einer Anlagerung.

Dies erscheint unzweifelhaft bei den Phenoläthern der Fall zu sein, mag man auch über den Ort der Addition — am Auxochrom oder am Kern — verschiedener Meinung sein können. Es wird angenommen, daß die Addition an einer Lückenbindung des Benzolkerns erfolge, die durch das Auxochrom eine Aktivierung erlitten hat. Diese Aktivierung muß aber nicht allein für die Anlagerung des Diazokörpers, sondern auch für diejenige des Alkalis vorhanden sein, denn Phenoläther kuppeln in alkalischer Lösung besser als in neutraler oder saurer. Da nun aber die Phenoläther auch in alkalischer Lösung wesentlich schlechter kuppeln als die Alkaliphenolate, muß die Aktivierung bei letzteren erheblich stärker sein als bei ersteren. Also muß auch bei den Phenolaten ein Anlagerungsprozeß die Kupplung einleiten können. Wahrscheinlich hat dieser sogar den Vorrang vor der oben skizzierten Ionenreaktion¹⁾. Dann würden in bezug auf die Einleitung des K.V. durch Addition die Phenole vor ihren Äthern den Übergang zu den Aminen bilden. Diesen Übergang kann man noch weiter vorverlegen, da z. B. nach Dimroth und Mitarbeitern²⁾ nur die Enolformen, nicht aber die Ketoformen kuppeln (die Parallele Phenole—Enole ist ja immer gegeben)

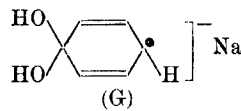
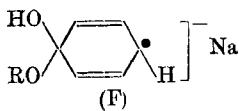
¹⁾ Nach Goldschmidt, Ber. 33, 893 (1900) kuppeln auch in stark alkalischer Lösung nur die freien Phenole.

²⁾ Ber. 40, 2404 (1907) mit zahlreicher einschlägiger Literatur.

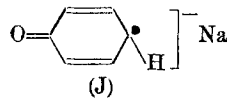
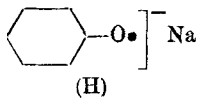
und da Isonitroparaffine im Gegensatz zu den isomeren Nitroformen kupplungsfähig sind. Man kann somit in vielen Fällen den Beginn des K.V. durch Anlagerung der aktiven an eine Lückenbindung der passiven Komponente darstellen. In allen Fällen aber, in denen die Gegenwart von Alkali für den K.V. notwendig ist, dürfte es schwer sein, eine Ionenreaktion nach (D) oder (E) vollständig auszuschließen. Beide Vorgänge können gleichzeitig nebeneinander verlaufen.

Wie groß der Einfluß des Lösungsmittels ist, zeigt sich so recht bei den Phenoläthern, die vielfach in alkalischem Medium überhaupt erst zur Kupplung veranlaßt werden können. Wenn man nun versucht, sich eine Vorstellung von der Aktivierung des Benzolkerns für die Alkaliaddition zu machen, so gibt sich für Phenoläther und Phenole in bezug auf die Einleitung des K.V. eine neue Parallele.

Diese könnte darin bestehen, daß die Aktivierung des Kernlückenbindungssystems eine bei Phenoläthern und Phenolen gleichartige Addition von Alkali (Formeln F und G) zuliebe,



so daß also die Phenole von einer Aquosalzform (G) aus reagieren würden, in der die Phenolate nicht als Oxeniate (H), sondern als Carbeniate¹⁾ (J) erscheinen würden.

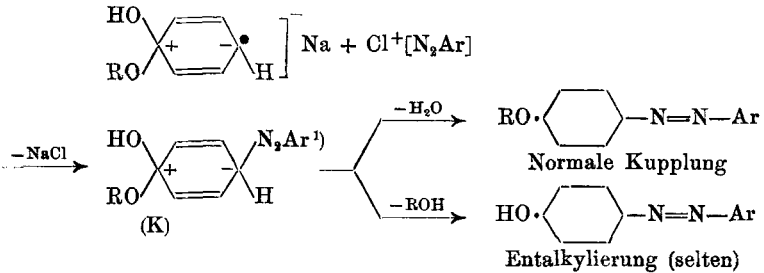


Da die Aktivierung des Benzolkerns direkt nichts mit dem K.V. zu tun hat, würde dieser auch bei den Phenoläthern und entsprechend auch bei den Phenolen und den anderen kupplungsfähigen Enolen usw. durch einen Ionenaustausch beginnen können, der dann zu dem Addukt führt, das man bisher als ersten Zwischenkörper anzusehen gewohnt war.

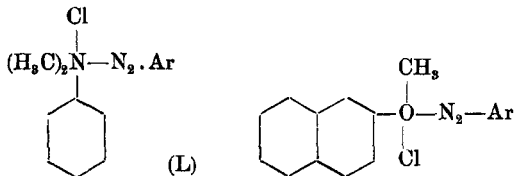
Das Kupplungsschema für Phenole und Phenoläther wäre somit das folgende: (R=H oder Alkyl) [außerdem

¹⁾ Ein negatives Carbeniat-Ion enthält ein koordinativ ungesättigtes, heteropolares Kohlenstoff-Zentralatom.

würde in einem der Natur der passiven Komponente entsprechenden Ausmaße die zu echten Salzen oder unpolaren Oxydiazokörpern führende Reaktion (D) verlaufen können].



Phenoläther und Amine werden vielfach in bezug auf die Einleitung des Kupplungsmechanismus gleichmäßig angesehen. So meint z. B. P. Karrer verschiedene Umstände, wie die primäre Bildung von Diazoaminobenzol, die Existenz der Diazooxyde, sowie die Entalkylierungen, die als Folge des K.V. sowohl bei Phenoläthern wie bei alkylierten Aminen vorkommen, machten es wahrscheinlich, daß die erste Phase des K.V. in einer lockeren Anlagerung des Benzoldiazoniumsalzes an das Auxochrom des Amins oder des Phenols bestünde (L).

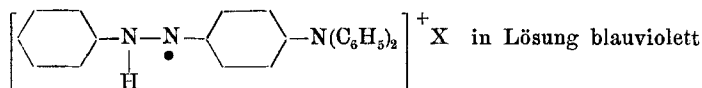
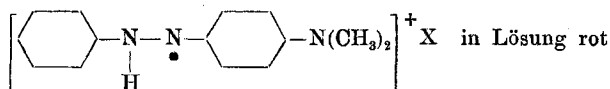


Aus derartigem Addukt heraus könnten sich alsdann Diazoamino- oder Aminoazokörper durch Umlagerung oder Umkupplung bilden.

Wenn eine Anlagerung am Auxochrom den Beginn des K.V. bedeutet, sollten Amine, die am Stickstoff nicht mehr additionsfähig sind, die Kupplung verweigern. Ein solches Amin ist Triphenylamin, bei dem der Raum um das N-Atom herum so ausgefüllt erscheint, daß nicht einmal ein Proton mehr dort festen Platz hat, — Triphenylamin bildet mit Säuren

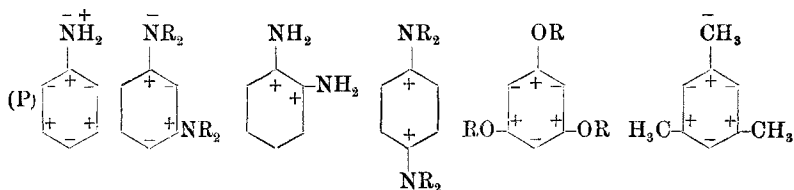
1) Dieses Zwischenprodukt könnte auch in einer ionoiden Form geschrieben werden entsprechend den Aminaddukten S. 185.

nur sehr schwer und nur sehr unbeständige Salze. Der Versuch zeigt aber, daß Triphenylamin in Eisessig leicht und ziemlich rasch kuppelt. Zwar läßt sich der Azokörper selbst nicht krystallisieren und nur als Perchlorat analysieren. An der Tatsache der Kupplungsfähigkeit besteht aber um so weniger ein Zweifel, als das Diphenylaminoazobenzol selbst wie Dimethylaminoazobenzol nur bräunlich gelb, das Perchlorat jedoch durch die Phenylreste gegenüber dem fuchsinroten einsäurigen Salz des Dimethylaminoazobenzols in der Farbe nach blauviolett verschoben ist, wie dies die Farbgelbungen verlangen.



Zwangsläufig wird man daher bei diesem Amin nach einem anderen Ort für die Primäraddition suchen müssen, der nun wohl nur noch im Lückenbindungssystem des Benzolkerns liegen kann.

Damit wird dann der K.V. scheinbar unabhängig vom Auxochrom, wie dies dann praktisch K. H. Meyer¹⁾ und Mitarbeiter durch nachgewiesene Kupplungsfähigkeit mehrerer ungesättigter Systeme dargetan haben. Dem Auxochrom bleibt lediglich die indirekte Aufgabe das En-system zu aktivieren und für die Aufnahme der aktiven Komponente geeignet zu machen. Diese Aktivierung ist bei ausgesprochenen Auxochromen ($-\text{NR}_2$, OH) am stärksten, da sie die Elektronenverteilung am stärksten beeinflussen. Wenn man diese Störung durch $+$ - und $-$ -Zeichen (wobei $+$ ein Elektronen drückendes, $-$ ein Elektronen saugendes C-Atom andeuten soll) in Anilin-Molekeln einträgt:



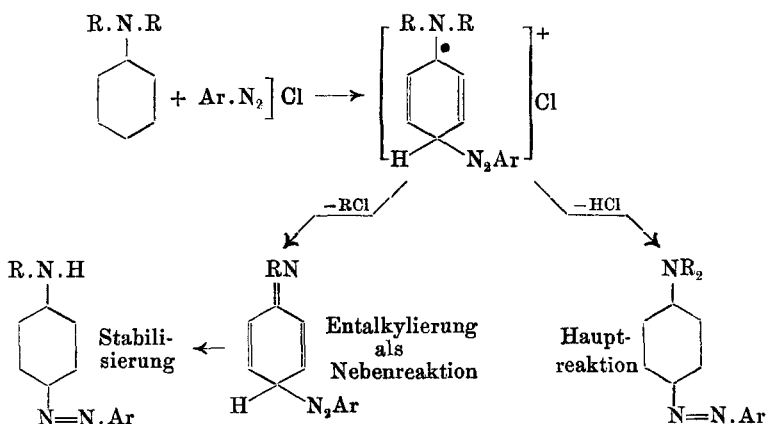
¹⁾ Ber. 54, 2283 (1921) und vorhergehende Arbeiten mit Lit.

dem aus dem isolierten Azokörper hergestellten Salz¹⁾. Die Kupplungsfähigkeit positiv-negativ induzierter Äthylene liegt, wie R. Wizinger²⁾ im hiesigen Institut gefunden hat, nicht nur gegenüber sehr beständigen Diazoniumsalzen vor, sondern ist ganz allgemein vorhanden. Hierüber wird er demnächst ausführlich berichten.

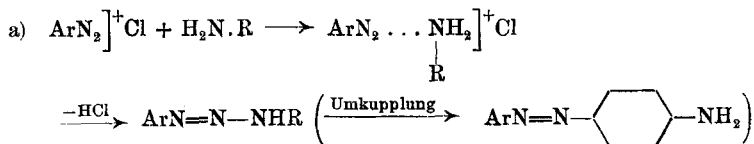
Kupplungsschemen für Amine

(entsprechend K. H. Meyer und P. Karrer, nur in ionoider Form geschrieben)

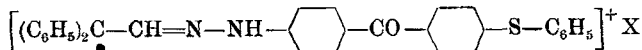
1. Für tertiäre aromatische Amine (gegebenenfalls auch primäre und sekundäre aromatische Amine).



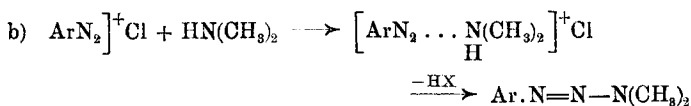
2. Für primäre (z. B. Anilin, a) und sekundäre (z. B. Dimethylamin, b) Amine.



¹⁾ Möglich ist, daß das H-Atom der CH₂-Gruppe an das zweite N-Atom wandert:



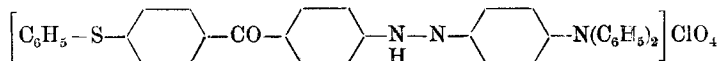
²⁾ Vgl. R. Wizinger, Vortrag auf der Herbsttagung der nordwestdeutschen Chemidozenten. Ztschr. ang. Chem. 48, 756 (1933). Die Cyclopentadienonformeln gehören zum vorhergehenden Referat.



Beschreibung der Versuche

Das für die folgenden Kupplungsversuche verwandte 4-Phenthiol-benzophenon-4'-diazoniumchlorid wurde nach der Vorschrift von W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt und W. Hutwelker¹⁾ erhalten.

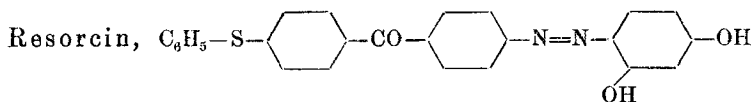
Triphenylamin,



Die Eisessiglösungen von 1 g festem Diazoniumchlorid und 0,7 g Triphenylamin wurden gemischt. Die Lösung verfärbte sich schnell und ging von Grünlichrot über Braunrot, Rotveil in Tiefveil über, womit der Kupplungsprozeß nach 1-stündiger Dauer beendet war. Da die Isolierung des Azokörpers nicht gelang, wurde nach Zusatz von wasserfreier Überchlorsäure mit absolutem Äther das Perchlorat gefällt. Dieses bildet ein mikrokristallines, violettschwarzes Pulver, dessen Schmelzpunkt über 360° liegt.

0,1915 g Subst.: 0,0448 g AgCl.

$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$ Ber. Cl 5,35 Gef. 5,7



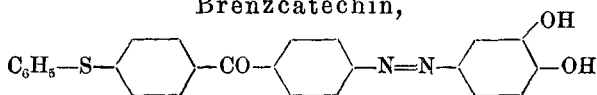
Die gelbe Lösung von 1 g Diazoniumchlorid und 0,3 g Resorcin wurde langsam tiefrot. Nach 3 Stunden war der Kupplungsprozeß beendet, die Lösung wurde mit Wasser versetzt und der ausgeschiedene Azokörper (1 g) aus Benzol umkristallisiert. Leuchtend rote Krystalle. Schmp. 175°. Ihre Lösung in H_2SO_4 -Konz. ist veilrot.

0,1185 g Subst.: 6,75 ccm N (20°, 754 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ Ber. N 6,57 Gef. N 6,58

¹⁾ Dies. Journ. [2] 135, 36 (1932); vgl. auch dies. Journ. [2] 129, 190 (1931); 124, 81 (1930).

Brenzcatechin,

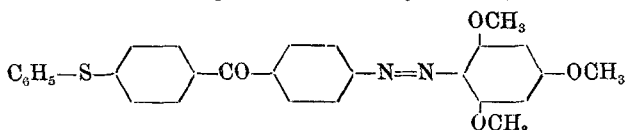


Molekulare Mengen der Komponenten geben in Eisessiglösung allmählich nur gelbrote, zuletzt rein rote Färbung. Nach 12—14 Stunden wurde mit Wasser gefällt und aus Methanol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem orangeroten, krystallinen Azokörper betrug 1 g. Schmp. 123—125°. Lösungs-farbe in H₂SO₄-Konz. veilstichig rot.

0,1122 g Subst.: 5,92 ccm N (17°, 764 mm).

C₂₆H₁₈O₃N₂S Ber. N 6,57 Gef. N 6,3

Phloroglucintrimethyläther,



Beim Zusammengeben der Eisessiglösungen von 1 g Diazoniumsalz und 0,5 g Phloroglucintrimethyläther trat sofort eine tiefrote Farbe auf. Der nach kurzer Zeit mit Wasser ausgefällte rote Azokörper wurde aus Methanol in schönen roten Krystallen vom Schmp. 135—136° in einer Ausbeute von 1,2 g erhalten. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man die Kupplung in alkalischer Methanollösung vornimmt. Konz. Schwefelsäure löst den Azokörper veilrot.

0,1282 g Subst.: 6,4 ccm N (22°, 755 mm).

C₂₈H₂₄O₄N₂S Ber. N 5,78 Gef. 5,74

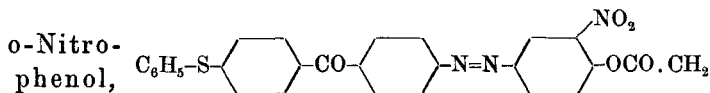
Guajacol

Da die Kupplungsversuche in saurer Lösung mißlingen, wurde 1 g Diazoniumchlorid in Alkohol zu einer alkoholisch-alkalischen Lösung von 0,35 g Guajacol gegeben. Hier trat unter Blutrotwerden alsbald Kupplung ein. Das mit verdünnter Essigsäure ausgefällte Produkt wurde aus Methanol in rotorange farbigen Krystallen vom Schmp. 149° erhalten (0,8 g). Die Lösung in H₂SO₄-Konz. ist rotveil.

3,625 mg Subst.: 0,208 ccm N (16°, 744 mm).

C₂₆H₂₀O₃N₂S Ber. N 6,36 Gef. 6,64

Kupplungsversuche mit Veratrol verliefen in Eisessig negativ. In alkalischer Lösung oder in Pyridin wurden ölige Kupplungsprodukte erhalten. Ebenso wenig ließ sich mit Hydrochinon oder Hydrochinon-dimethyläther ein Kupplungsergebnis erzielen. Auch Anisol verhielt sich negativ. Positiv waren Pyrogallol sowie Binaphthylen-dioxyd, doch wollten die Azokörper nicht krystallisieren.

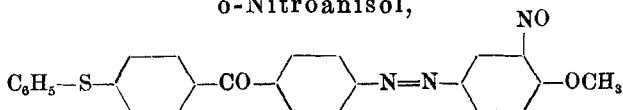


In saurer Lösung koppelt o-Nitrophenol nicht. Zur Kupplung in alkalischer Lösung wurde 1 g Diazoniumchlorid und 0,4 g o-Nitrophenol in Alkohol gelöst und natronalkalisch gemacht, wobei alsbald eine rote Färbung eintrat. Nach Ausfällen mit verdünnter Essigsäure wurde ein brauner Niederschlag erhalten, der nicht krystallisierbar war. Nur aus Essigsäureanhydrid wurden gelborange Krystalle erhalten, wobei aber Acetylierung eingetreten war. Der acetylierte Azokörper schmilzt bei 166—167° und löst sich in konz. Schwefelsäure veilstichigrot.

4,517 mg Subst.: 0,327 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{27}H_{19}O_5N_3S$ Ber. N 8,45 Gef. N 8,42

o-Nitroanisol,



Nachdem Kupplungsversuche in Eisessig gescheitert waren, wurden 1 g Diazoniumchlorid und 0,4 g o-Nitroanisol in schwach natronalkalischer Lösung zusammengegeben. Hierbei trat sofort zunehmende rote Farbe auf. Nach 4 Stunden wurde mit verdünnter Essigsäure ein braungelber Azokörper abgeschieden, der aus Benzol gereinigt ein orange-gelbes, bei 163—164° schmelzendes Pulver bildete. Ausbeute 0,8 g. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure veilrot.

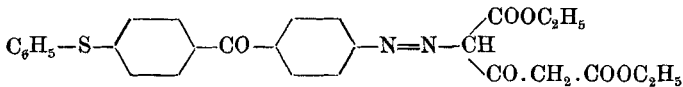
0,0942 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{26}H_{18}O_4N_3S$ Ber. N 8,9 Gef. N 9,1

Ein Kupplungsversuch mit m-Nitrophenol erbrachte wohl Anzeichen einer Kupplung, jedoch ließ sich kein fester

Azokörper isolieren. p-Nitrophenol zeigte weder in saurer noch in alkalischer noch in Pyridinlösung Reaktion an.

Acetondicarbonsäureester,



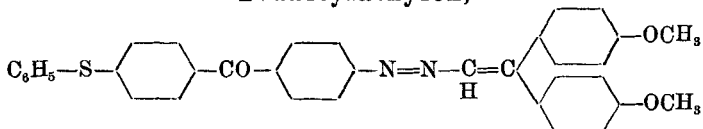
Die Eisessiglösung der Komponenten blieb zunächst gelb. Nach einigen Stunden trat langsam rotore Farbe auf, die aber erst nach etwa einer Woche in nicht mehr sich änderndes Rot übergegangen war. Erst dann war der Kupplungsprozeß beendet, herausgenommene kleine Proben geben beim Erhitzen keine Stickstoffentwicklung mehr. Der ausgefallene Azokörper blieb zunächst ölig. Mehrfaches Umlösen aus Methanol ergab jedoch gelbe Krystalle vom Schmp. 99°, die sich in H₂SO₄-Konz. orange-rot lösen. Ausbeute 0,5 g aus 1 g Diazoniumchlorid.

3,559 mg Subst.: 0,168 ccm N (19°, 768 mm).

C₂₈H₂₈O₆N₂S Ber. N 5,4 Gef. N 5,58

Mit Dinitrophenylacetessigester ließ sich ein öliges, nicht weiter untersuchtes Kupplungsprodukt beobachten.

Dianisyläthylen,



Die Farbe der zusammengegebenen Eisessiglösungen von 1,8 g trockenem Diazoniumchlorid und 1,05 g Dianisyläthylen blieb zunächst gelb, wurde aber im Verlauf von zwei Tagen über Gelbrot, Rot, Veilrot schließlich tiefviolett. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wurde öfters aus Benzol-Petroläther umgelöst, bis die roten Flocken einheitlich waren. Sie schmelzen gegen 120° und lösen sich in H₂SO₄-Konz. grünblau.

0,1904 g Subst.: 8,05 ccm N (22°, 758 mm).

C₃₅H₂₈O₃N₂S Ber. N 5,0 Gef. N 4,9

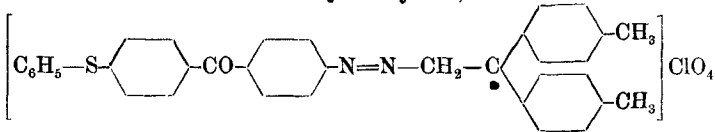
Perchlorat. Durch Lösen des Azokörpers in absolutem Äther und Zugabe wasserfreier Überchlorsäure. Aus

der tiefblauviolettten Lösung schied sich ein fast schwarzes Pulver ab.

0,1848 g Subst.: 0,0417 g AgCl.

$C_{35}H_{29}O_7N_2S$ Ber. Cl 5,4 Gef. Cl 5,6

Ditolyläthylen,

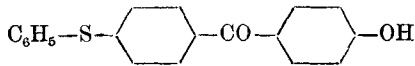


Die Kupplung erfolgte in Eisessig und ließ sich an der Farbänderung von Gelb über Gelbrot noch Rot bzw. Braunrot verfolgen. Da der Azokörper ölig blieb, wurde mit wasserfreier Überchlorsäure und dann mit viel Äther versetzt. Das mikrokrystalline Perchlorat war von braunschwarzer Farbe.

0,1805 g Subst.: 0,0434 g AgCl.

$C_{35}H_{29}O_5N_2S$ Ber. Cl 5,7 Gef. Cl 5,9

4-Phenthiol-4'-oxybenzophenon,



1 g festes Diazoniumchlorid wurde in 250 ccm Wasser langsam erwärmt, bis die von 60° ab einsetzende N₂-Entwicklung aufhörte. Das zunächst harzige Phenol konnte aus Toluol in bräunlich gelben Krystallen vom Schmp. 159—160° erhalten werden. Lösungsfarbe in H₂SO₄-Konz. braunrot.

0,1163 g Subst.: 0,3174 g CO₂, 0,0487 g H₂O.

$C_{19}H_{14}O_2S$ Ber. C 74,46 H 4,6
Gef. „ 74,43 „ 4,7