

AZOKUPPLUNG VON H-SÄURE-MOLEKÜLEN UNTEREINANDER
UND SYNTHESE VON FARBSTOFFEN MIT EINEM HEXAAZA-ANNULEN(18)-SKELETT

Z. J. Allan und J. Podstata
Forschungsinstitut für organische Synthesen,
Industrie-Chemie-Werke Pardubice (Tschechoslovakei)

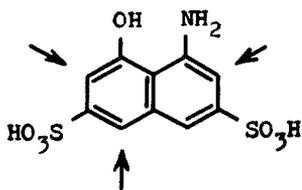
(Received in Germany 11 October 1967)

Die bisher hergestellten makrocyclischen Azofarbstoffe (1) hatten mindestens 22-gliedrige Ringe, ihre Konjugation im Ring unterbrochen —NHCO— oder —NHSO₂— Gruppen. Die Synthese eines einfacheren Azofarbstoffs VII mit einem kleineren, durchaus konjugierten Ring vom Typ des Annulens-(18) wollte uns lange nicht gelingen. Bei gründlicherem Studium stellte es sich heraus, dass die Ursache der bisherigen Misserfolge in der Ausgangssubstanz - der H-Säure (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure) (I) zu suchen ist, die in ihrem Verhalten von der Mehrheit der Aminonaphtholsulfosäuren wesentlich abweicht.

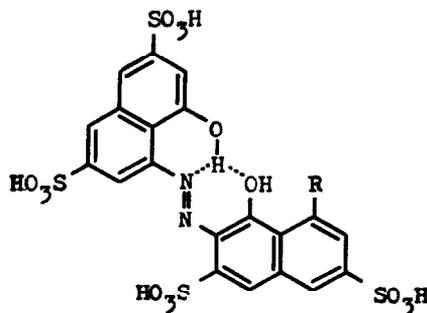
Es zeigte sich, dass bei der alkalischen Kupplung der diazotierten H-Säure mit einem zweiten Molekül derselben Säure nicht wie gewöhnlich der gewünschte o-Hydroxyazofarbstoff überwiegt, sondern drei Isomere Monoazofarbstoffe in vergleichbaren Mengen entstehen. Die Reaktionsprodukte wurden auf Papier Whatman Nr. 4 mit dem Fliessmittel 2,5M-HCl getrennt. Bei R_F 0,08 erscheint der violette Fleck des gesuchten und nach Analogie erwarteten Isomeren II mit der Azogruppe in 7-Stellung; er zeichnet sich durch die für diesen Farbstofftyp charakteristische rote Fluoreszenz im UV-Licht aus. Bei R_F 0,25 erscheint der blauviolette Fleck des 2-Isomeren, der nach Reduktion und Kondensation mit Phenanthrenchinon in Form des Phenanthrazinderivats identifiziert wurde. Bei R_F 0,65 tritt der weinrote Fleck des 5-Isomeren auf; dieser Farbstofftyp ist durch die bedeutende bathochrome Veränderung des Farbtons (nach grünlichblau) unter Einwirkung von Natriumcarbonat gekennzeichnet, was eine Folge der leichten Dissoziation der OH-Gruppe ist, die durch keine Wasserstoffbrücke stabilisiert ist.

Bei Variation der Versuchsbedingungen, insgesamt beim Ersatz des einen

oder des anderen Moleküls der H-Säure gegen andere Komponenten zeigte es sich, dass der ungewöhnlich hohe Prozentsatz an 5-Isomeren (cca. 30%) bei der Kupplung zweier H-Säuren oder auch der noch grössere Anteil (bis über 50%) an analogen p-Azofarbstoffen bei Kupplung der H-Säure mit anderen Derivaten der 1-Naphthol-3-sulfosäure durch die Gegenwart der Hydroxygruppe in der Diazokomponente in peri-Stellung zur Diazogruppe bedingt ist. Im Gegensatz zu üblichen Kupplungen ist bei diesen Reaktionen der Einfluss des pH-Wertes auf das o/p-Verhältnis gering. Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann beitragen, dass einen ähnlichen Einfluss bei anderen Komponenten auch eine Hydroxygruppe haben kann, die sich aber in o-Stellung in der Kupplungskomponente befindet und höchstwahrscheinlich (2) die Abspaltung des Protons an der Reaktionsstelle befördert. Man kann daher vermuten, dass auch die vorerwähnte peri-Hydroxygruppe in der Diazokomponente ähnlich und in noch grösserem Masse der Abspaltung des Protons an der Reaktionsstelle beihilft. Derart schwindet der grundsätzliche Unterschied zwischen Kupplung in o- und p-Stellung und zugleich schwächt auch die katalytische Wirkung von Basen im Reaktionsmedium ab.



I

II, R = NH₂III, R = N₂⁺

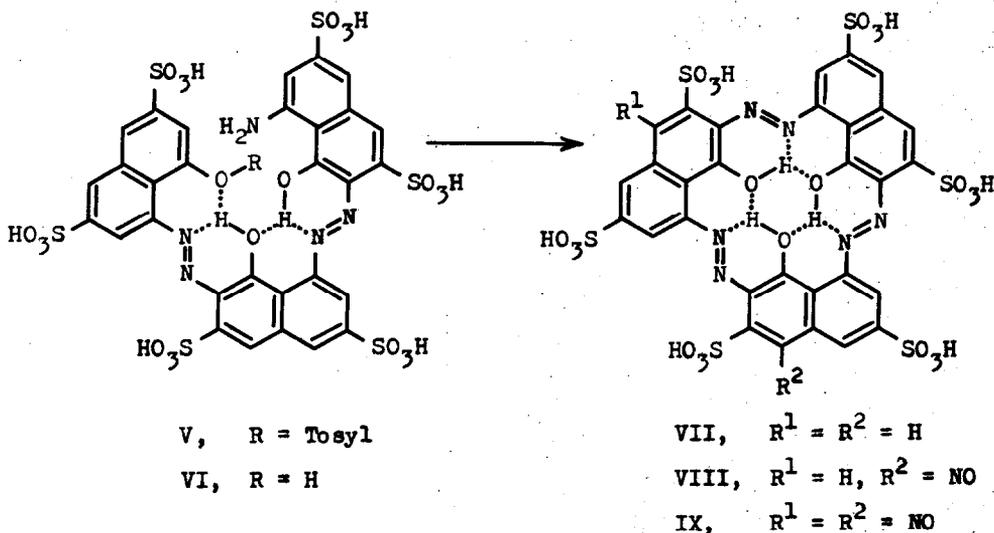
IV, R = OH

Wie es schon lange bekannt ist, tritt bei der Kupplung mässig elektro-
philer Diazoverbindungen mit Aminonaphthosulfosäuren in saurem Medium die
Azogruppe vorwiegend in den Ring mit einer Aminogruppe (in 2-Stellung) ein,
in alkalischem Medium fast vollständig in den Ring mit der Hydroxygruppe (in
7-Stellung). Nun fanden wir, dass bei der Kupplung von Diazoverbindungen mit
H-Säure (I) sich dieser Unterschied als weit weniger ausgeprägt erweist. Bei
der Kupplung von H-Säure mit einer weiteren H-Säure sind diese Zusammenhänge
sogar gerade umgekehrt, und zwar dergestalt, dass mit zunehmender Alkalini-
tät des Reaktionsmediums (vom Acetatpuffer zum NaOH) auch die Menge an 2-Isomeren ansteigt. Bei der Kupplung in Gegenwart von Ammoniak und Pyridin über-
wiegt sogar das 2-Isomere ganz unerwartet und im Widerspruch zu den bisheri-
gen Anschauungen. Bei Versuchen mit anderen Komponenten trat solches in Er-
scheinung nur bei Gegenwart einer Hydroxygruppe, die in peri-Stellung zur Ami-
nogruppe in der Kupplungskomponente steht. Die Ursache liegt anscheinend in
einer Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Gruppen. In saurem Medium ist die
hohe Aktivierungsfähigkeit der NH_2 -Gruppe durch die Akzeptorbrücke mit der
OH-Gruppe weitaus herabgesetzt, während sie im alkalischen Medium durch die
Donatorbrücke mit der O^- -Gruppe verstärkt wird. Nach Art der benutzten Kompo-
nenten kann es so^{bis} zur erwähnten Überkompensierung der gewöhnlich vorherschen-
den Einflüsse kommen.

Aus dem Kupplungsgemisch von H-Säure mit H-Säure wurde das gewünschte
isoliert
7-Isomere und erneut diazotiert. Die entstandene Diazoverbindung III wurde mit
einem weiteren Molekül der H-Säure gekuppelt. Bei dieser zweiten Kupplung tre-
ten wieder Schwierigkeiten auf, die sich nicht nur im ungewöhnlich hohen An-
fall an unerwünschten Isomeren und im umgekehrten Einfluss der Alkalinität
auswirken, sondern ausserdem noch im weitgehenden Zerfall von III, der in kon-
zentriertem Medium praktisch vollständig ist und mit der Zerstörung der ur-
sprünglichen Azogruppe verbunden ist. Mit Berücksichtigung der bedeutenden Ab-
hängigkeit von der Konzentration der Diazoverbindung dürfte es sich um einen
Radikal-Kettenmechanismus handeln. Darauf deutet auch die Beeinflussung durch
Thiosulfat, in dessen Gegenwart der Zerfall zur regelrechten Bildung des Hydro-
xyderivats IV umgeschaltet wird.

Alle diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man an Stelle von H-Säure zur Diazotierung O-Tosyl-H-Säure nimmt. Beide Kupplungen verlaufen dann glatt und so wurde der Disazofarbstoff V und aus ihm VI durch Detosylierung hergestellt. Letzterer wurde durch Diazotieren und Kuppeln in verdünntem Medium zum Trisazofarbstoff VII cyclisiert. Diese Synthesen wurden auf die in Azochemie übliche Weise durchgeführt. 0,1 Mol O-Tosyl-H-Säure wurde diazotiert und mit 0,11 Mol H-Säure unter Zugabe von Natriumcarbonat und Eis gekuppelt. Die überschüssige H-Säure wurde nach einigen Minuten durch ausfällen mit Salzsäure und Filtrieren entfernt. Nach Zugabe von 250 g Natriumchlorid zum Filtrat (2,5 l) und Abkühlen wurde mit 40 ml 2,5M-NaNO₂ diazotiert. Die ausgefallene schwarze Diazoverbindung III wurde nach 10 Minuten rasch abgenutscht und ohne Stampfen sofort mit 0,11 Mol H-Säure weitergekuppelt unter Zugabe von Natriumcarbonat und 40 ml Pyridin. Nach Ansäuern und Abfiltrieren der überschüssigen H-Säure wurde aus dem Filtrat der Disazofarbstoff V mit dem dreifachen Volumen Aethanol ausgefällt; Ausbeute 85 g. Eine aus wässriger Lösung mit Bariumchlorid gefällte Probe wurde umkristallisiert und bei 120°C getrocknet; schwarze Plättchen C₃₇H₂₂Ba_{2,5}N₅O₂₃S₇·11H₂O, Anal: 26,71% C; 3,00% H; 20,08% Ba; 4,13% N; 13,20% S; 0% Na. Der Hauptanteil V wurde während 3 Stunden bei 100°C mit einer Lösung von 12,5 g Natriumcarbonat in 250 ml Wasser erhitzt. Aus der resultierenden Lösung wurde VI durch Ansäuern (Kongorot) und Fällern mit 750 ml Aethanol erhalten; Ausbeute 69 g. 5 g VI wurden in 125 ml Wasser mit 20 ml 2,5M-HCl und 5 ml 2,5M-NaNO₂ diazotiert; nach 10 Minuten wurde die unverbrauchte HNO₂ mit Sulfaminsäure zerlegt. Nach Auffüllen auf 3 l (8°C) wurde eine Lösung von 11 g Natriumcarbonat in 1 l Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde auf 170 ml eingeeengt und VII mit 250 ml Aethanol ausgefällt. Chromatographisch reine VII wird aus der wässrigen Lösung durch Fällern mit drei Volumen konz. Salzsäure erhalten. Papierchromatographisch im Fließmittel 20% NH₃-Isoamylalkohol-Pyridin (1:1:1 volum.) erwies sich VII (auf trockenem Papier bei R_F 0,05 rotbrauner Fleck) als Hauptprodukt neben wenig linearen Polymeren (grauer Fleck bei R_F 0) und noch weniger an Nitrosoderivaten VIII und IX (beide Flecke rotbraun, R_F 0,1 und 0,2). Zum Vergleich: V erscheint bei R_F 0,1 als grauer Fleck und VI bei R_F 0,015 als rötlich grauer Fleck. Aus

dem Reaktionsgemisch wird durch Fällen mit Bariumchlorid das Bariumsalz VII $C_{30}H_{12}Ba_3N_6O_{21}S_6 \cdot 11 H_2O$ erhalten; Anal. 22,56% C, 2,29% H, 26,03% Ba, 3,57% N und 11,62% S.



Die cyclische Struktur VII folgt (i) aus der Bildung nur einer einzigen Verbindung (1,7-Diamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure) bei Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl , (ii) aus der Resistenz gegen Kupplung mit Diazoniumsalzen und (iii) aus der Resistenz gegen Diazotieren, (iv) aus der Existenz von nur drei 1H -NMR-Signalen (1:1:1), (v) aus der stark hypsochromen Verschiebung der Farbnuance bei der Kupplung VI \rightarrow VII und (vi) aus dem R_F -Wert, der sich im Gebiet der Oligomeren der H-Säure befindet. Ein weiterer (vii) interessanter Beweis der Cyclisierung ist bei Farbstoffen aus verschiedenen Komponenten in der Verringerung der Zahl der Isomeren bei der allerletzten Kupplung. So zum Beispiel ergeben zwei Disazofarbstoffe H-Säure \rightarrow H-Säure \rightarrow S-Säure und H-Säure \rightarrow S-Säure \rightarrow H-Säure, die sich im chromatographischen Verhalten gut unterscheiden, nach der Diazotierung und Kupplung im verdünnten Medium den gleichen Trisazofarbstoff \rightarrow H-Säure \rightarrow H-Säure \rightarrow S-Säure \rightarrow .

Der Makrocyklus VII hat eine etwas höhere Substantivität im Vergleich zu VI mit offener Kette; die Lichtechtheit beider ist indessen ungefähr die glei-

che. Bei elektrophiler Substitution ist die Stabilität des VII grösser und er kann zum Unterschied von VI nitrosiert werden (bis dreifach) ohne die Azogruppen ausgestossen würden, sodass der Makrocyklus erhalten bleibt. Zum Unterschied zu VI bildet VII mit zweiwertigem Kupfer keine Komplexe, wahrscheinlich als Folge seiner ungünstig fixierten Struktur.

Trotz der grossen Anzahl von 18 Ringatome verläuft die Cyklisierung VI \rightarrow VII verhältnismässig leicht. Der Grund hiefür liegt anscheinend (i) in der meistens glatt verlaufenden Kupplungsreaktion, (ii) im Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzip, (iii) im Bakerschen Prinzip der starren Gruppen, (iv) in der Koplanarität (1) der Azoverbindungen und wahrscheinlich auch (v) in der Verdrehung des Moleküls der Ausgangssubstanz VI in eine physikalische Ringstruktur unter Wirkung der Wasserstoffbrücken, sodass die Reaktionsstellen in unmittelbarer Nachbarschaft liegen dürften.

Literatur

1. J. Jarkovský und Z.J. Allan, Angew. Chem. 75, 125 (1963); Angew. Chem. Int. Ed., 2, 687 (1963); Coll. Czech. Chem. Commun. 30, 1923 (1965).
2. O. A. Stamm und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 40, 1105, 1955 (1957).