

Beitrag zum Mechanismus der Azokupplung

Von Dr. R. PÜTTER, Düsseldorf

Aus dem Azo-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Die Reaktion einer Diazoverbindung mit Naphtholen zum Azofarbstoff verläuft über das Naphtholat-Ion. Kupplungsgeschwindigkeit und Dissoziation des Naphthols zeigen die gleiche, charakteristische Abhängigkeit vom p_H -Wert. In Einzelfällen ist zusätzlich ein Einfluß der Hydroxylionen auf die Kupplungsgeschwindigkeit und auf den Eintritt des Diazoesters in o- oder p-Stellung des Naphthols festzustellen. Auch andere Protonacceptoren, insbesondere Pyridin, wirken ähnlich. Es wird angenommen, daß bei der Kupplung die Komponenten reversibel zu einer Vorstufe zusammentreten; der Übergang dieser Vorstufe in den Azofarbstoff wird durch Pyridin und auch durch ein Auxochrom in o-Stellung zum Kupplungsort gefördert.

Über die Natur der Reaktionspartner bei der Azokupplung sind in der Literatur verschiedene Anschauungen vertreten. Die Diazokomponente soll nach der einen Ansicht als undissoziiertes Diazohydroxyd, nach der Auffassung anderer Autoren als Diazonium-Kation in die Reaktion eingehen; auch über die Dissoziationsstufe der anderen Kupplungskomponente sind die Meinungen geteilt. Die Frage, ob das Arylamin oder das Arylammonium-Kation, das Phenol oder das Phenolat-Anion mit der Diazoverbindung zum Farbstoff reagieren, ist noch nicht entschieden.

Wasserstoffionen-Konzentration und Kupplungsgeschwindigkeit

Das Gleichgewicht zwischen Diazonium-Kation und Diazohydroxyd hängt von der Wasserstoffionen-Konzentration ab. Durch den p_H -Wert bestimmt wird aber auch das Verhältnis Arylammoniumion zu Arylamin oder Phenol zu Phenolation. Also welche Form beider Kupplungspartner auch immer die reaktionsfähige sein mag, ihre Konzentration steht in Beziehung zum p_H -Wert der Reaktionslösung. p_H -abhängig ist demnach auch die Kupplungsgeschwindigkeit. Aus der Kenntnis der Beziehung zwischen p_H -Wert und Reaktionsgeschwindigkeit sollten sich Schlüsse über den Verlauf der Kupplung herleiten lassen.

Die ersten Messungen in dieser Richtung wurden von Conant und Peterson¹⁾ veröffentlicht. Danach verzehnfacht sich die Kupplungsgeschwindigkeit (Phenole und Naphthole wurden untersucht) beim Anstieg des p_H -Wertes um eine Einheit. Die beiden Autoren sahen in dem undissozierten Diazohydroxyd die Form der Diazoverbindung, die mit undissoziiertem Phenol den Azofarbstoff bildet. Die Beschleunigung der Reaktion durch Hydroxylionen soll demnach auf dem Übergang Diazoniumion in Diazohydroxyd beruhen.

Wistar und Bartlett²⁾ studierten die Kupplung von Diazoverbindungen mit Arylaminen. Sie stellten fest, daß mit steigendem p_H die Kupplungsgeschwindigkeit weniger stark zunimmt und sich einem konstanten Wert nähert.

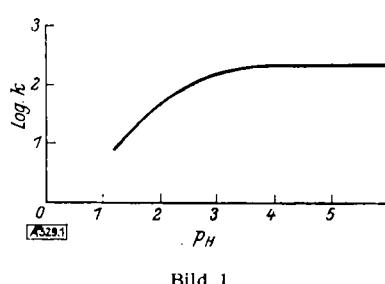
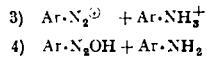
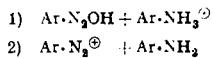


Bild 1

Geschwindigkeitskonstante der Kupplung der 1-Naphthylamin-4-sulfosäure mit diazotierter Sulfanilsäure.

Der ermittelte Verlauf der Kurve steht in Übereinstimmung mit den Formulierungen 1 und 2, nicht aber mit 3 und 4.



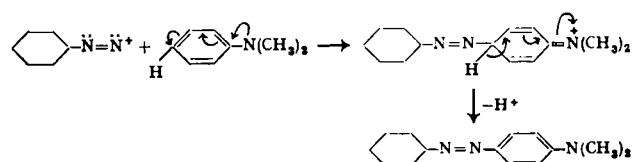
Wistar und Bartlett geben der zweiten Formel den Vorzug vor der ersten. Sie nehmen an, daß die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem p_H bedingt ist durch den Über-

¹⁾ I. B. Conant u. W. D. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1220 [1930].

²⁾ R. Wistar u. P. D. Bartlett, ebenda 63, 413 [1941].

gang von Arylammoniumkation in Arylamin; die Reaktionsgeschwindigkeit nähert sich einem konstanten Wert, wenn die Kupplungskomponente zum größten Teil als Arylamin vorliegt. Eine Umsetzung nach Formulierung 1 ist wenig wahrscheinlich, da ein Arylammoniumion ganz allgemein nur schwer im Kern substituiert wird und die Substitution dann vorzugsweise in meta-Stellung erfolgt, Kupplung aber immer nur in ortho- oder para-Stellung beobachtet wird.

Hauser und Breslow³⁾ geben den Mechanismus der Azokupplung durch ein Formelbild in Elektronenschreibweise wieder, in dem die Reaktion ebenfalls als zwischen Diazoniumkation und Arylamin verlaufend formuliert wird.



Hodgson⁴⁾ dagegen hält das Diazohydroxyd für die reagierende Form der Diazoverbindung, da in alkalischer Lösung das Diazoniumion nicht existiere und vieles dafür spräche, daß die sauer durchgeführte Kupplung von Aminen und die alkalische Kupplung von Phenolen nach dem gleichen Mechanismus verlaufen.

Die Schwierigkeit bei der Beurteilung dieses Problems ist darin zu sehen, daß von beiden Reaktionspartnern im fraglichen p_H -Gebiet ein Übergang von der sauren in die alkalische Form erwartet werden muß, die von Conant und Peterson gefundene Beziehung zwischen p_H -Wert und Kupplungsgeschwindigkeit aber der Umwandlung nur einer Komponente entspricht. Falls also bei beiden ein solcher Übergang angenommen werden muß, ist zu schließen, daß eine der beiden Komponenten in ihrer sauren und alkalischen Form ungefähr gleich schnell reagiert. Das Ziel dieser Arbeit war daher zunächst, festzustellen, welcher der beiden Kupplungspartner ausschließlich oder sehr bevorzugt in seiner alkalischen Form zur Reaktion (in wässriger Lösung) befähigt ist.

Die reaktive Form der Kupplungspartner

Es wurde die Kupplungsgeschwindigkeit verschiedener Naphtholsulfonsäuren über einen weiteren p_H -Bereich gemessen. Ausgewählt wurden solche Naphtholsulfonsäuren, deren p_K -Werte (der naphtholischen Hydroxyl-Gruppe) möglichst weit auseinanderliegen:

1-Naphthol-4-sulfosäure	$p_K = 8,2$
1-Naphthol-2-sulfosäure	$p_K = 9,4$
1-Naphthol-8-sulfosäure	$p_K = 12,6$

Diese und die weiterhin zu Grunde gelegten p_K -Werte konnten zum Teil der Literatur⁵⁾ entnommen werden; andere wurden uns liebenswürdigerweise von Prof. Foerster⁶⁾ mitgeteilt, der sie durch Extinktionsmessungen ermittelt hat, oder wurden, sofern sie unter 10 lagen, nach einer titrimetrischen Methode hier bestimmt.

Die Bestimmung der Kupplungsgeschwindigkeit erfolgte — wie auch in der Arbeit von Conant und Peterson angegeben — durch colorimetrische Messung der Farbstoffbildung. Die Umsetzungen wurden in 9 verschiedenen Pufferlösungen (p_H 7,4–9,8) vorgenommen. Die

³⁾ C. R. Hauser u. D. S. Breslow, ebenda 63, 418 [1941].

⁴⁾ H. H. Hodgson, J. Soc. Dyers Col. 58, 228–31 [1942]; H. H. Hodgson u. E. Marsden, ebenda 60, 16 [1944].

⁵⁾ L. G. Desha, R. E. Sherill u. L. M. Harrison, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1493 [1926].

⁶⁾ Th. Foerster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 531–535 [1950].

Reaktion verläuft in dem gewählten p_H -Bereich sehr schnell. Nach kurzer Zeit — oft nur wenigen Sekunden — wurde Säure eingesetzt und damit die Reaktion abgebrochen. Für die so ermittelten Werte kann zwar kein Anspruch auf große Genauigkeiten erhoben werden, doch betragen die Streuungen zwischen Parallelversuchen stets weniger als 10 Prozent.

Als Diazokomponente wurde vor allem die aus 4-Acetaminoanilin-2-sulfosäure verwandt, die wegen ihrer guten Löslichkeit, mittleren Reaktionsfähigkeit und relativ guten Haltbarkeit besonders geeignet erschien. — Die Konzentration an Diazoverbindung und Naphthol der Ansätze wurde zu 10^{-4} n gewählt, an Borat- oder Phosphatpuffer zu 0,1 molar.

Die Umsetzungen der gleichen Diazokomponente mit drei verschiedenen Naphtholsulfosäuren wurden also verglichen. Ist die p_H -Abhängigkeit der Kupplung bedingt durch den Übergang von Diazoniumkation in Diazohydroxyd, dann müßte die Beziehung zwischen p_H -Wert und Reaktionsgeschwindigkeit in allen 3 Fällen die gleiche sein. Das war keineswegs der Fall. — Die Kupplungsgeschwindigkeit war vielmehr proportional der Dissoziation der jeweiligen Naphtholsulfosäuren zu Naphtholat. Im sauren Gebiet würde diese Beziehung nicht zu erkennen sein. Der Naphtholat-Anteil bei allen Naphtholsulfosäuren steigt da bei Zunahme des p_H -Wertes um eine Einheit auf das Zehnfache. Im gleichen Verhältnis wächst auch die Kupplungsgeschwindigkeit (Conant und Peterson). In der Nähe des p_k -Wertes dagegen und darüber hinaus nimmt die Dissoziation immer langsamer zu. In diesem Gebiet allein weist der für jede Naphtholsulfosäure charakteristische Verlauf der Kupplungsgeschwindigkeit auf die Beziehung zur Naphtholat-Konzentration hin. Da Naphtholsulfosäuren sehr verschiedener p_k -Werte gewählt wurden, ist das Ergebnis eindeutig: Der Reaktionspartner der Azokupplung in wäßriger Lösung ist das Naphtholat; das undissozierte Naphthol reagiert nicht oder um mehrere Zehnerpotenzen langsamer.

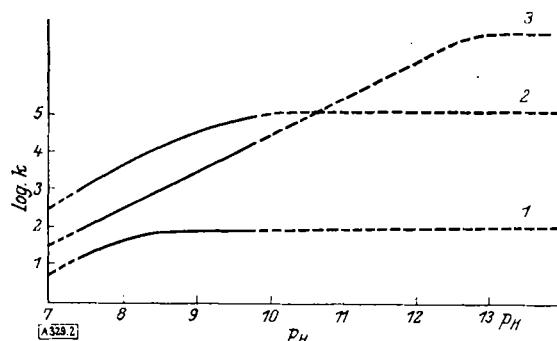


Bild 2

Kurve 1 = 1-Naphthol-4-sulfosäure, Kurve 2 = 1-Naphthol-2-sulfosäure, Kurve 3 = 1-Naphthol-8-sulfosäure. Die gestrichelte Linie wurde rechnerisch ermittelt unter Annahme einer Proportionalität zwischen Kupplungsgeschwindigkeit und Dissoziation des Naphthols. Der stark ausgedogene Teil gibt die experimentellen Ergebnisse wieder.

Diese Erkenntnis wird man zweckmäßig auch bei der Bewertung der Geschwindigkeit einer Kupplung zu Grunde legen. Vergleicht man die Kupplung von zwei verschiedenen Naphtholsulfosäuren, so mag im schwach alkalischen Gebiet die eine, bei stark alkalischer Reaktion die andere als die reaktionsfähiger erscheinen. Die eine nämlich, mit niedrigerem p_k -Wert, ist bereits in schwach alkalischer Lösung fast vollständig dissoziiert, die Naphtholat-Konzentration kann mit steigendem p_H nicht wesentlich mehr wachsen. Die andere liegt in schwach alkalischer Lösung noch überwiegend als nicht reagierendes Naphthol vor.

Weitgehend vom p_H unabhängig ist dagegen die Bezeichnung einer Kupplungsgeschwindigkeit nach dem Wert K_0 , der bei vollständiger Dissoziation des Naphthols gefunden würde. Zu seiner Ermittlung muß man die Kupplungsgeschwindigkeit K bei einem beliebigen p_H -Wert bestimmen und aus dem p_k -Wert des betreffenden Naphthols den prozentualen Anteil an Naphtholat bei diesem p_H errechnen. Es gilt dann — unter der Voraussetzung, daß das Naphthol-Naphtholat-Gleichgewicht sich sehr schnell einstellt — die Beziehung:

$$K_0 = \frac{100 \cdot K}{\% \text{ Naphtholat}}$$

Einige K_0 -Werte seien hier in relativen Zahlen angeführt:

Kupplungskomponente	p_k -Wert	K_0
1-Naphthol-4-sulfosäure	8,2	1
1-Naphthol-2-sulfosäure	9,4	1200
1-Naphthol-8-sulfosäure	12,6	120000

Tabelle 1
Kupplung mit 4-Acetamino-diazobenzol-2-sulfosäure

Die praktische Bedeutung dieser Auffassung vom Kupplungsmechanismus läßt sich durch einen einfachen Versuch demonstrieren, der gleichzeitig das Ergebnis aus den Geschwindigkeitsmessungen bestätigt:

Eine Lösung von 5 Äquivalenten 1-Naphthol-2-sulfosäure und 5 Äquivalenten 1-Naphthol-8-sulfosäure wird mit 1 Äquivalent 4-Acetamino-diazobenzol-2-sulfosäure gekuppelt. Die Kupplung wird einmal durchgeführt bei p_H 8, in einem zweiten Versuch bei ungefähr p_H 12. Im ersten Versuch überwiegt der Farbstoff aus 1-Naphthol-2-sulfosäure bei weitem, im zweiten der aus 1-Naphthol-8-sulfosäure.

Dieses Resultat entspricht den Voraussagungen, die man auf Grund des Vorhergegangenen machen konnte: Das Naphtholat der 1-Naphthol-8-sulfosäure reagiert etwa 1000 mal schneller als das aus der 1-Naphthol-2-sulfosäure; bei p_H 8 ist die erstere nur zu etwa 0,001% dissoziiert, die letztere dagegen zu 1%. Die Konzentration an reaktionsfähiger Form der 1-Naphthol-2-sulfosäure also etwa 1000 mal größer. Bei p_H 12 dagegen ist die 1-Naphthol-8-sulfosäure zu etwa 10%, die 1-Naphthol-2-sulfosäure zu 99% dissoziiert. Die Konzentration an dem langsamer kuppelnden Naphtholat aus 1-Naphthol-2-sulfosäure ist nur noch 10 mal größer.

Man kann annehmen, daß auch die Kupplung von Dioxy-naphthalinen über das Naphtholat erfolgt und die Reihenfolge der Dissoziation der beiden Oxy-Gruppen den Kupplungsort bestimmt. So lassen sich wahrscheinlich auch die Ergebnisse deuten, die in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Kupplung der 1,7-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure beschrieben wurden⁸⁾.

Wenn nun für das Naphthol die Frage nach der reaktionsfähigen Form der Komponenten mit großer Sicherheit beantwortet werden kann, läßt sich dann auch eine Aussage über die reaktive Form der Diazoverbindung machen?

Bei den erwähnten Messungen wurde keine Abweichung von der Proportionalität zwischen der Dissoziation und der Kupplungsgeschwindigkeit festgestellt, die auf eine p_H -abhängige Umwandlung der Diazoverbindung unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen zurückzuführen wäre. Einen Hinweis dafür, daß eine solche Umwandlung aber doch stattfindet, gab ein weiteres Experiment:

Eine auf p_H 8,9 abgepufferte Lösung der 2-Naphthol-6-sulfosäure wurde mit einer äquivalenten Menge Diazoverbindung (4-Acetamino-diazobenzol-2-sulfosäure) versetzt. Nach 3 min wurde die Reaktion durch Einstürzen von Salzsäure abgebrochen.

Im zweiten Versuch erfolgte der Ansatz in umgekehrter Reihenfolge: Die Lösung der Diazoverbindung wurde auf p_H 8,9 abgepuffert und erst nach 3 min (die meist farblose Lösung färbt sich langsam gelblich) 2-Naphthol-6-sulfosäure zugesetzt. Nach weiteren 3 min Unterbrechen der Kupplung durch Einstürzen von Salzsäure.

In beiden Ansätzen wurde die gleiche Farbintensität (30 proz. Umsetzung) kolorimetriert.

Der analoge Versuch dagegen mit der 1-Methylol-2-naphthol-6-sulfosäure ergab 16% Ausbeute bei Zugabe der Diazoverbindung zur Naphthol-Pufferlösung und nur 11% Ausbeute bei Zugabe des Naphthols zur abgepufferten Diazoverbindung, die zuvor 3 min gestanden hat und 8% Ausbeute bei 6 min langem Stehen. (Mit anderen Diazoverbindungen wurden ähnliche Resultate erzielt.)

Auf die Kupplungsgeschwindigkeit der 2-Naphthol-6-sulfosäure wirkt sich also die alkalische Vorbehandlung der Diazoverbindung nicht aus. Die Kupplung mit der entsprechenden Methylol-Verbindung aber zeigt, daß mit der Diazoverbindung eine allmäßliche Veränderung vor sich gegangen ist. Möglicherweise sind also eine saure und eine alkalische Form der Diazoverbindung an der Kupplung beteiligt und die Reaktionsfähigkeit beider ist in den meisten Fällen sehr ähnlich.

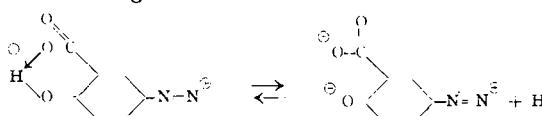
Bei der folgenden Diskussion des Kupplungsmechanismus sei jedoch die Frage nach der reaktiven Form der Diazoverbindung offen gelassen. Dagegen wird als gesichert angesehen, daß der andere Kupplungspartner in seiner alkalischen Form, Naphthol z. B. als Naphtholat, reagiert. Ist nun die Beziehung der Kupplungsgeschwindigkeit zum p_H -Wert, die sich daraus

⁸⁾ Zollinger, Helv. Chim. Acta 33, 538, 2002 [1950]; eine weitere Arbeit erscheint demnächst ebenda.

errechnet, immer streng gültig oder lassen sich auch zusätzliche Funktionen der Wasserstoffionen-Konzentration feststellen?

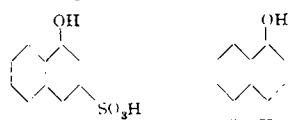
Zusätzliche Effekte des pH-Wertes

Eine Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit tritt, wie zu erwarten, auf, wenn auch die Diazoverbindung eine zur Dissoziation befähigte Gruppe enthält. So kuppelt z. B. die diazotierte 5-Aminosalicylsäure im gesamten Bereich von p_{H} 6–8 ungefähr gleich schnell mit 1-Naphthol-5-sulfonsäure. Die Erklärung liegt nahe: Die Dissoziation der Hydroxyl-Gruppe führt zu einer reaktionsträgeren Diazoverbindung, so daß trotz Zunahme der Naphtholat-Konzentration mit steigendem p_{H} -Wert die Reaktion nicht beschleunigt wird.



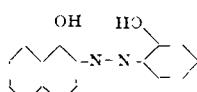
Es liegen aber auch Beobachtungen vor, die auf einen Einfluß der Hydroxylionenkonzentration unmittelbar auf den Verlauf der Kupplung hinzuweisen scheinen.

Einige Naphtholsulfonsäuren können in o- oder p-Stellung zur Oxy-Gruppe kuppeln. Dies gilt z. B. für die 1-Naphthol-3-sulfonsäure und die 1-Naphthol-5-sulfonsäure.



Im allgemeinen ist bei beiden die ortho-Kupplung bevorzugt. Wie weit daneben auch p-Oxyazofarbstoff entsteht, hängt außer von der Natur der Diazoverbindung weitgehend vom p_{H} -Wert der Kupplung ab. Die Erfahrung zeigt, daß man die in der Technik meist unerwünschte Para-Kupplung durch Einstellen einer möglichst schwach alkalischen Reaktion hintanhält.

An sich ist es schon auffallend, daß diese beiden 1-Naphtholsulfonsäuren in ortho-Stellung kuppeln, während 1-Naphthol selber mit fast allen Diazoverbindungen unter Bildung der p-Oxy-Azofarbstoffe reagiert. Eine Ausnahme machen lediglich die Kupplungen von diazierten o-Aminophenolen mit 1-Naphthol, die zu o,o'-Dioxy-Azofarbstoffen führen.

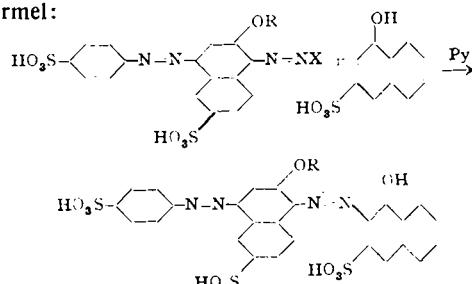


Aber gerade diese Kupplungen erfolgen im Gegensatz zu der oben angeführten Erfahrung, vor allem bei stark alkalischer Reaktion fast ausschließlich in o-Stellung, während bei schwach alkalischer Reaktion auch p-Kupplung auftritt und sauer sogar zum Hauptprodukt werden kann.

Beschleunigung durch Pyridin

Diesem zusätzlichen Einfluß des p_{H} -Wertes auf die Kupplung, wie er in den beschriebenen Beispielen zur Geltung kommt, ist die Wirkung einer ganz speziellen Base, des Pyridins nämlich, an die Seite zu stellen.

Einige Azokupplungen lassen sich mit befriedigender Ausbeute nur in Gegenwart von Pyridin durchführen. Hierher gehören vor allem die Kupplungen von Diazoverbindungen aus solchen Aminoazo-Farbstoffen, die in ortho-Stellung zur Amino-Gruppe im Naphthalin-Kern noch eine Alkoxy-Gruppe aufweisen. Ein einfaches Beispiel einer solchen Kupplung gibt die folgende Formel:

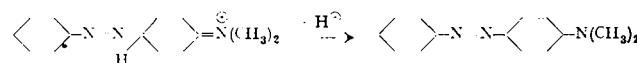


In Abwesenheit von Pyridin bilden sich fast nur Zersetzungsprodukte. Wählt man als Kupplungspartner statt der 1-Naph-

thol-3-sulfonsäure die 1-Naphthol-4-sulfonsäure, so verläuft die Kupplung auch ohne Pyridin normal unter Bildung des Disazofarbstoffes. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Naphtholsulfonsäuren ist insofern bemerkenswert, als gegenüber einfachen Diazoverbindungen, wie Diazobenzolsulfonsäure, die 1-Naphthol-3-sulfonsäure sich als die reaktionsfähiger erweist.

Hodgson und Marsden (s. o.) erklären die Wirkung des Pyridins mit einer Stabilisierung der Diazoverbindung im alkalischen Reaktionsmedium.

Hauser und Breslow (s. o.), die die Kupplung über eine hypothetische Zwischenstufe verlaufend formulieren, ziehen in Betracht, daß in gewissen Fällen eine Base die Proton-Abspaltung aus einer solchen Zwischenstufe fördert und damit die Weiterreaktion zum Azofarbstoff erleichtert.



Eine solche Mitwirkung auch des Pyridins bei der Kupplung müßte unter Umständen durch Messen der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen sein.

Gemessen wurde, wie oben beschrieben, jeweils in 9 verschiedenen Pufferlösungen. Die Geschwindigkeit wird charakterisiert durch den Wert K_0 , wird also stets auf vollständige Dissoziation des eingesetzten Naphthols berechnet. Zunächst wurde die gleiche Diazoverbindung (aus Acetylaminonaphthol-2-sulfonsäure) mit verschiedenen Naphtholsulfonsäuren zur Reaktion gebracht. In einer parallelen Reihe erfolgten diese Umsetzungen bei Gegenwart von 1% Pyridin. Die ermittelten relativen Werte sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Kupplungskomponente	p_{K} -Wert	K_0	K_0 (1 % Pyridin)
1-Naphthol-4-sulfonsäure	8,2	1	1,1
2-Naphthol-6-sulfonsäure	9,15	3,2	3,2
1-Naphthol-3-sulfonsäure	8,5	2	10
1-Naphthol-5-sulfonsäure	9	11	24
1-Naphthol-2,5-disulfonsäure	8,9	0,2	4
1-Naphthol-2-sulfonsäure	9,4	1200	1400
1-Naphthol-8-sulfonsäure	12,6	120000	120000

Tabelle 2
Kupplung mit 4-Acetaminodiazobenzol-2-sulfonsäure

2-Naphthol-8-sulfonsäure kuppelt sehr langsam; als Diazokomponente wurde in diesem Falle die energischere aus Anilin-3-sulfonsäure verwendet:

Kupplungskomponente	p_{K} -Wert	K_0	K_0 (1 % Pyridin)
1-Naphthol-4-sulfonsäure	8,2	340	340
2-Naphthol-8-sulfonsäure	9,3	11,6	320

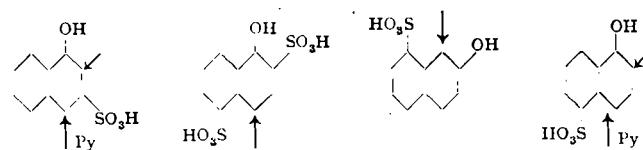
Tabelle 3
Kupplung mit Diazobenzol-3-sulfonsäure

Einige Kupplungen werden also offenbar durch Pyridin gefördert, während andere nicht oder nur wenig beschleunigt werden.

Weiterhin wurde im Falle der 1-Naphthol-3-sulfonsäure und vor allem der 1-Naphthol-5-sulfonsäure ein erheblicher Nuancenunterschied zwischen den Kupplungen ohne und mit Pyridin festgestellt. Bei der präparativen Darstellung der Farbstoffe wurden ohne Pyridin aus beiden Naphtholsulfonsäuren fast ausschließlich die o-Oxy-Azofarbstoffe erhalten, mit Pyridin dagegen nimmt der Anteil an p-Oxy-Azofarbstoffen stark zu.

Die 1-Naphthol-5-sulfonsäure kuppelt in Gegenwart von Pyridin sogar überwiegend in para-Stellung.

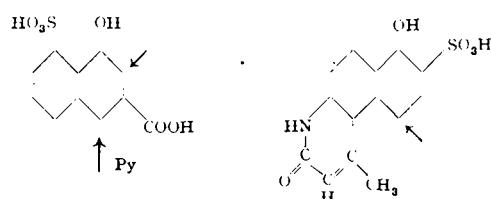
Stellt man die Naphtholsulfonsäuren heraus, deren Kupplungen durch Pyridin stark beschleunigt werden, so ist leicht ein gemeinsames Merkmal zu erkennen. In den Formelbildern sei der Kupplungsort durch einen Pfeil angegeben.



Diejenigen Azokupplungen also werden offenbar durch Pyridin gefördert, die in Nachbarstellung – ortho oder peri – zu einer Sulfonsäure-Gruppe erfolgen. Bei der 1-Naphthol-5-sulfonsäure, bei der die Kupplung ohne Pyridin vorwiegend in 2-Stellung und nur zu einem geringen Teil auch in 4-Stellung eintrat, wird nur die Kupplung in 4 durch Pyridin beschleunigt.

Der benachbarten Sulfonsäure-Gruppe ist offenbar ein hemmender Einfluß auf die Farbstoffbildung zuzuschreiben. Die geringe Kupplungsgeschwindigkeit der 1-Naphthol-2-sulfonsäure gegenüber der 1-Naphthol-3-sulfonsäure, der 2-Naphthol-8-sulfonsäure gegenüber der 2-Naphthol-6-sulfonsäure lassen auf eine solche Behinderung schließen. Die oben erwähnte Tatsache, daß in Abwesenheit von Pyridin die 1-Naphthol-3-sulfonsäure mit einigen komplizierten Diazoverbindungen nicht kuppelt, wohl aber die 1-Naphthol-4-sulfonsäure, gibt einen weiteren Hinweis für diese Annahme. Dem Pyridin würde dann die Rolle zukommen, diese Hemmung zu beseitigen.

Es war von vornherein nicht anzunehmen, daß nur Sulfonsäure-Gruppen diesen Einfluß auf die Kupplungsfähigkeit haben würden und nur bei einer solchen Substitution im Naphthol-Kern ein Pyridin-Effekt festzustellen wäre. Es zeigte sich, daß Carboxyl-Gruppen in gleicher Weise die Kupplung beeinflussen. Die 1-Naphthol-3-carbonsäure-8-sulfonsäure z. B. kuppelt in Abwesenheit von Pyridin vorwiegend in 2-Stellung; durch 1% Pyridin wird die Kupplung auf das 4-fache beschleunigt und der Anteil an p-Oxyazofarbstoff vergrößert.



Aber auch die Verbindung der zweiten Formel, ein Benzo-Lepidon, gehört zu den Naphthalen, deren Kupplung durch Pyridin stark beschleunigt – auf das 5–8-fache – wird. Hier ist der zum Kupplungsort peri-ständige Substituent im Gegensatz zur Carboxyl-Gruppe und Sulfonsäure-Gruppe ungeladen. Die Farbstoffbildung aus dieser Verbindung ist schlecht durch colorimetrische Messungen zu verfolgen, da der – in alkalischer Lösung – zunächst rote Farbstoff sich bei unverändertem p_H -Wert in einen orange-gelben verwandelt. Die Geschwindigkeit dieser – reversiblen – Umwandlung, auf die hier nicht näher eingegangen sei, wird nun ebenfalls durch Pyridin beeinflußt, so daß nur annäherungsweise die Beschleunigung der Kupplung durch Pyridin angegeben werden kann.

Die bisher angeführten Messungen ergaben einen Zusammenhang zwischen der Konstitution der Naphthol-Komponente und einer Beeinflussung der Kupplung durch Pyridin. Kann nun eine Pyridin-Wirkung auch durch den besonderen Charakter einer Diazoverbindung bedingt sein?

Sehr träge reagieren Diazoverbindungen aus o- und p-Aminophenolen. Der Einfluß des Pyridins wurde an Kupplungen mit diazotierter 4-Aminophenol-2,6-disulfonsäure untersucht:

Kupplungskomponente	p_K -Wert	K_0	K_0 (1% Pyridin)
1-Naphthol-2-sulfonsäure	9,4	0,2	4
1-Naphthol-8-sulfonsäure	12,6	8	20
1-Naphthol-5-sulfonsäure	9	0,2	0,2

Tabelle 4
Kupplungen mit 4-Diazophenol-2,6-disulfonsäure

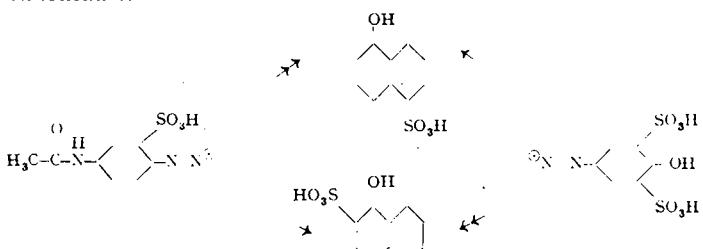
Die für K_0 angegebenen Zahlen sind Durchschnittswerte; bei den zwei ersten Naphtholsulfonsäuren steigt K_0 mit dem p_H -Wert. Außerdem erschwert die Eigenfarbe der Diazoverbindung die colorimetrische Bestimmung. Die Kupplung dieser Diazoverbindung mit 1-Naphthol-3-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure und 1-Naphthol-2,5-disulfonsäure verläuft ohne Pyridin viel zu langsam für solche Messungen.

Vergleicht man diese Werte für K_0 mit denen der Tabelle 2, so fällt auf, daß mit diesem Diazophenol die beiden in p-Stellung kuppelnden 1-Naphthol-sulfonsäuren nicht viel schneller reagieren als die in o-Stellung kuppelnde 1-Naphthol-5-sulfonsäure, während gegenüber der energischeren Diazoverbindung die beiden ersteren sich als die weitaus reaktionsfähigeren erwiesen. Es gilt hier also nicht die von Conant und Peterson (s. o.) aufgestellte Regel, wonach die relative Kupplungsgeschwindigkeit sich aus charakteristischen Werten für die Diazo- und Naphthol-Komponente ergibt, die in anderen Kombinationen ermittelt wurden.

Pyridin fördert die Kupplung des diazotierten Aminophenols mit 1-Naphthol-2-sulfonsäure und 1-Naphthol-8-sulfonsäure, also den Eintritt in die para-Stellung; außerdem verschwindet der Anteil an ortho-Kupplung, der ohne Pyridin bei der Umsetzung mit 1-Naphthol-8-sulfonsäure festzustellen war. Keinen Einfluß dagegen hat der Pyridin-Zusatz auf die Kupplung der 1-Naphthol-5-sulfonsäure. Hier erfolgt die Kupplung auch bei Gegenwart von Pyridin in ortho-Stellung.

Reaktionsverlauf über eine Zwischenstufe

Diese experimentellen Ergebnisse lassen einige Schlüsse hinsichtlich der Mitwirkung des Pyridins bei der Kupplung zu. Wichtig erscheint zunächst, daß die Reaktionsfähigkeit keiner der beiden Kupplungskomponenten, weder die der Diazoverbindung noch des Naphthols durch Pyridin gesteigert wird; eine Steigerung, die dann in jeder Kombination festzustellen wäre. Die Kupplung der Diazoverbindung aus Acetaminoanilin-2-sulfonsäure mit 1-Naphthol-5-sulfonsäure wird durch Pyridin beschleunigt, nicht aber die mit 1-Naphthol-2-sulfonsäure. Die Kupplung einer anderen Diazoverbindung, nämlich der aus 4-Aminophenol-2,6-disulfonsäure, mit diesen beiden Naphtholsulfonsäuren ergibt gerade umgekehrt einen Pyridin-Effekt im Falle der 1-Naphthol-2-sulfonsäure, dagegen keinen bei der 1-Naphthol-5-sulfonsäure.



Die Doppelpfeile deuten eine Beschleunigung der Kupplung durch Pyridin an.

Es wird offenbar nicht die eine oder andere Reaktionskomponente durch Pyridin in ihrer Reaktionsfähigkeit gesteigert – etwa unter Bildung einer besonders reaktiven Molekельverbindung –; es hängt vielmehr von der jeweiligen Kombination der Kupplungspartner ab, ob eine Beschleunigung durch Pyridin erfolgt oder nicht.

Aus der Beziehung zwischen Kupplungsgeschwindigkeit und Pyridin-Konzentration geht weiterhin hervor, daß Pyridin an der Reaktion nur innerhalb einer sehr kurzen Phase teilnimmt. Erst bei 5000-fachem Überschuß an Pyridin ist etwa die Hälfte der möglichen Beschleunigung erreicht. (Eine Vorbehandlung der einen oder anderen Reaktionskomponente mit Pyridin ändert nichts am Verlauf der Kurve.)

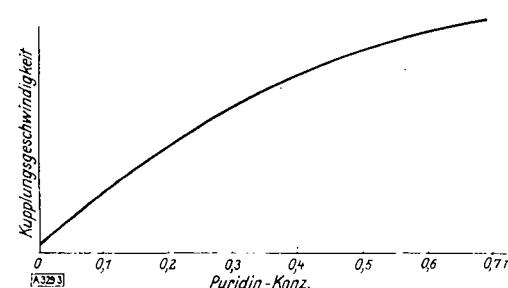
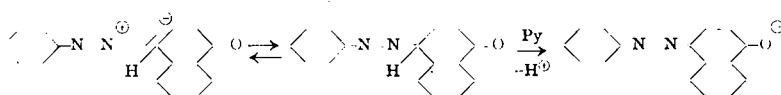


Bild 3
Kupplung von 2-Naphthol-8-sulfosäure mit Diazobenzol-3-sulfosäure.
Konz. = $0,5 \cdot 10^{-4}$ n

Die Rolle des Pyridins bei der Kupplung läßt sich jedoch gut in ein Reaktionsschema einordnen, das allen experimentellen Ergebnissen gerecht wird, wenn man die Azofarbstoffbildung über eine Zwischenstufe verlaufend formuliert. Die Umwandlung dieser Zwischenstufe in den Azofarbstoff wird durch Pyridin beschleunigt. Reagiert diese Zwischenstufe spontan ausschließlich zum Azofarbstoff weiter, so tritt die Beschleunigung durch Pyridin nach außen nicht in Erscheinung, spielt aber auch ein rückläufiger Zerfall dieser Zwischenstufe in ihre Komponenten eine Rolle, so bedeutet die Förderung der Weiterreaktion zum Azofarbstoff eine messbare Beschleunigung der Kupplung. Die angenommene Zwischenstufe wird analog der Formulierung von Hauser und Breslow geschrieben.



Keine Kupplungsbeschleunigung durch Pyridin, da die Zwischenstufe nur in einer Richtung weiterreagiert!



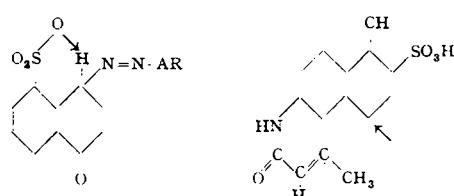
Die Kupplung wird durch Pyridin beschleunigt!

Die Azokupplung ist eine Reaktion zweiter Ordnung, die Weiterreaktion der Zwischenstufe muß folglich schnell verlaufen gegenüber ihrer Bildung, der geschwindigkeitsbestimmenden ersten Phase.

Durch Pyridin wird die Ablösung des Protons vom angedoppelten C-Atom des Naphthols gefördert. Die andere mögliche Reaktion der Zwischenstufe, der Zerfall in die Komponente, mag sterisch bedingt sein. Ein voluminöser Substituent behindert das Einschwingen in das plan angeordnete konjugierte Farbstoffsysteem. Das Proton wird aber um so leichter abgespalten, je stärker das Bindungselektronenpaar in das konjugierte System einbezogen wird.

Die Sulfonsäure-Gruppe in ortho- oder peri-Stellung zum Kupplungsort übt auf diese Weise eine Hinderung aus. Bei der 1-Naphthol-3-sulfonsäure, der 1-Naphthol-2,5-disulfonsäure, der 2-Naphthol-8-sulfonsäure und bei der p-Kupplung der 1-Naphthol-5-sulfonsäure weist die Beschleunigung der Kupplung durch Pyridin auf eine rückläufig reagierende Zwischenstufe hin.

Der Einfluß der Sulfonsäure-Gruppe auf die Weiterreaktion der Zwischenstufe mag auch so gedeutet werden, daß das Proton über eine Wasserstoff-Brücke festgehalten wird und deshalb durch den Diazorest nicht verdrängt werden kann. Doch finden wir, wie am Beispiel des „Benzo-Lepidons“ gezeigt werden konnte, auch bei Substituenten ähnlicher Raumerfüllung, die aber diese Möglichkeit einer Wasserstoff-Brücke ausschließen, einen Pyridin-Effekt.



Räumliche Behinderung der Farbstoffbildung ist somit als die eine Ursache für die rückläufige Reaktion der Zwischenstufe und damit für das Zustandekommen des Pyridin-Effektes anzusehen.

Der Ort der Kupplung

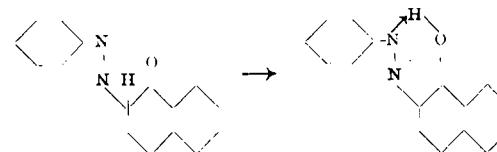
Eine andere Erklärung verlangt das Verhalten der Diazophenole bei der Kupplung. In ihrer alkalischen Form weisen diese eine geringe Elektronenaffinität am reagierenden Azostickstoff auf. Vom Phenolat-Sauerstoff her wird die Elektronenlücke, die nach Hauser und Breslow die Kupplungsfähigkeit der Diazoverbindung bedingt, aufgefüllt:



Eine solche Diazoverbindung haftet weniger fest am anlagernden C-Atom des Naphtholations als das Proton. Der Anlagerung folgt daher meist wieder ein Zerfall. Durch Pyridin wird die Herauslösung des Protons gefördert, die Kupplung wird beschleunigt.

Beispiele eines solchen Pyridin-Effektes finden wir in der Kupplung der diazierten p-Aminophenol-2,6-disulfonsäure mit 1-Naphthol-2-sulfonsäure und 1-Naphthol-8-sulfonsäure. Mit 1-Naphthol-5-sulfonsäure aber, die im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Naphtholen in ortho-Stellung kupptelt, ist kein Einfluß des Pyridins festzustellen. In Nachbarstellung zum Auxochrom wird also das Proton glatt auch durch diesen wenig reaktionsfreudigen Diazorest verdrängt; die Zwischenstufe zerfällt nicht wieder in die Komponenten. Worauf ist dieser Unterschied zwischen para- und ortho-Kupplung zurückzuführen?

Bei der Kupplung in 4-Stellung eines Naphtholations reagiert die Zwischenstufe unter Protonabspaltung weiter und es bildet sich die alkalische Form des Azofarbstoffes. Ein solcher Verlauf ist beim Eintritt des Diazores in ortho-Stellung zum Auxochrom im allgemeinen kaum anzunehmen. Vielmehr ist zu vermuten, daß dort das Proton nicht aus dem Molekельverband herausgelöst wird, sondern in die Brückenstellung zwischen Auxochrom und Azostickstoff wandert: Es entsteht sofort die neutrale Form des Azofarbstoffes.



Das Auxochrom in ortho-Stellung fördert somit die Weiterreaktion der Zwischenstufe zum Azofarbstoff. Dieser Einfluß auf die Umwandlung der Zwischenstufe kann, wie dies auch schon für die Wirkung des Pyridins gefolgt wurde, sich nur dann in einer messbaren Beschleunigung der Kupplung auswirken, wenn die primäre Anlagerung der Diazoverbindung an das Naphtholat reversibel ist.

Umgekehrt ist aber auch bei Kombinationen, die zu einer reversiblen Anlagerung sowohl in ortho- als auch in para-Stellung führen können, die endgültige Kupplung in ortho-Stellung zum Auxochrom bevorzugt.

So wird die 1-Naphthol-3-sulfonsäure in 2-Stellung angekuppelt. Die Anlagerung des Diazoniumions erfolgt auch hier, wie im 1-Naphthol häufiger in 4-Stellung; denn p-Oxy-Azofarbstoff überwiegt bei Zusatz von Pyridin zur Kupplung. Die seltener erfolgende Anlagerung in 2-Stellung führt aber unter dem Einfluß des Auxochroms leichter zum Azofarbstoff. – o-Diazophenole kuppeln aus dem gleichen Grunde mit 1-Naphthol zu o,o'-Dioxyazofarbstoffen.

1-Naphthol-2-sulfonsäure reagiert mit normal reaktionsfähigen Diazoverbindungen 1000 mal schneller als die in 2-Stellung kuppelnde 1-Naphthol-5-sulfonsäure. Gegenüber der träge reagierenden Diazoverbindung aus p-Aminophenoldisulfonsäure erwies sich hingegen die 1-Naphthol-2-sulfonsäure keineswegs als die reaktionsfähigere. Durch Pyridin jedoch wird erreicht, was bei der Zwischenstufe aus 1-Naphthol-5-sulfonsäure das benachbarte Auxochrom bewirkt: auch die Anlagerung des Diazores in p-Stellung führt zum Azofarbstoff.

Bei den beschriebenen Untersuchungen wurde immer nur Pyridin als Kupplungsbeschleuniger genannt; andere Verbindungen können natürlich die gleiche Rolle spielen, doch war stets mit Pyridin-Zusatz der Effekt am deutlichsten. Die hier entwickelten Anschauungen über die Wirkungsweise des Pyridins sind aber grundsätzlich auch auf einen anderen Protonacceptor, nämlich das Hydroxylion, zu übertragen. Die Bedeutung des p_H -Wertes bei der Azokupplung kann also eine zweifache sein: Einmal wird die Konzentration an reaktiver Form des Reaktionspartners gesteuert und weiterhin beeinflußt die Hydroxylionenkonzentration die Umwandlung einer intermediären Verbindung in den Azofarbstoff.

Eingeg. am 8. Januar 1950 [A 329]