

Die oxydative Kupferung von o-Oxy-azofarbstoffen¹⁾

Von Dr. H. PFITZNER und Dr. H. BAUMANN

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rh.

In der Reihe der metall-haltigen bzw. metallisierbaren Azofarbstoffe haben die o,o'-Dioxy-azoverbindungen eine hohe technische Bedeutung. Das an dieser Stelle beschriebene Verfahren erlaubt es, eine sehr große Anzahl von o-Monooxy-azofarbstoffen unter milden Reaktionsbedingungen in die entsprechenden o,o'-Dioxy-azofarbstoffe bzw. deren Kupferkomplexe umzuwandeln.

Metallkomplexfarbstoffe

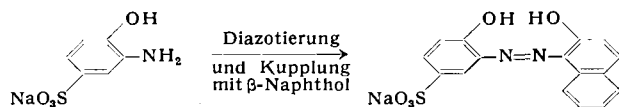
Auf dem Gebiet der synthetischen, organischen Farbstoffe hat sich in den letzten Jahrzehnten das Interesse in zunehmendem Maße den Metallkomplexfarbstoffen zugewandt. Diese Entwicklung ist durchaus verständlich, wenn man sich die besonderen Eigenschaften dieser bedeutungsvollen Farbstoffklasse vergegenwärtigt. Die Erfahrung lehrt, daß die Bindung eines Metallatoms an eine organische Farbstoffmolekel einen entscheidenden Einfluß auf die coloristischen Eigenschaften des Farbstoffes auszuüben vermag, und zwar stets dann, wenn das Metall sich mit dem Farbstoff zu einer „inneren Komplexverbindung“ vereinigt²⁾.

Die komplexe Bindung eines Metallatoms an eine Farbstoffmolekel ist grundsätzlich immer dann möglich, wenn sich in dieser eine intramolekulare Wasserstoff-Brücke befindet. Es gibt zahllose organische Farbstoffe, die Chelatwasserstoffatome enthalten und in die entsprechenden Metallkomplexverbindungen übergeführt werden können; dabei bestehen zwischen einer Metallisierung in Substanz oder auf der Faser keine prinzipiellen Unterschiede.

Es zeigte sich, daß die Metallkomplexfarbstoffe in Abhängigkeit von der Art der Metallbindung sehr unterschiedliche Stabilitäten besitzen; erhöhte Komplexstabilität ist immer dann zu erwarten, wenn das Metall sich mit dem Farbstoff nicht nur unter Ausbildung eines einzigen Nebenvale n z rings vereinigt, sondern gleichzeitig mehreren ortho-kondensierten Nebenvale n z ringen angehört. Diese Tatsache bedingt, daß in der Azoreihe die in beiden o-Stellungen zur Azobrücke mit metallbindenden Gruppen versehenen Farbstoffe die stabilsten Metallkomplexverbindungen ergeben und unter diesen stehen diejenigen der o,o'-Dioxy-azofarbstoffe an der Spitze. Somit richtet sich das Interesse auf dem Gebiet der metallisierbaren Azofarbstoffe in erster Linie auf die o,o'-Dioxy-azoverbindungen.

o,o'-Dioxy-azofarbstoffe

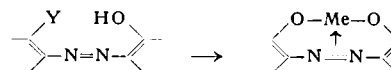
Die Herstellung derartiger Farbstoffe geschieht in der Weise, daß o-Aminophenole diazotiert und mit phenolischen oder enolisierbaren Komponenten gekuppelt werden, z. B.:



Die Kupplungstendenz der o-Amino-phenole bzw. -naphthole ist vielfach sehr gering, so daß die Farbstoffbildung oft nur unter verschärften Bedingungen oder mit schlechten Ausbeuten zustande kommt.

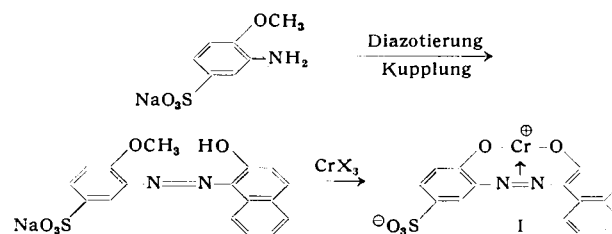
Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten standen technisch bisher zwei Methoden zur Verfügung, bei denen durch Substituenten-Aufspaltung bzw. -Austausch eine zweite

zur Azogruppe ortho-ständige Hydroxyl-Gruppe unter gleichzeitiger Metallisierung eingeführt wird:



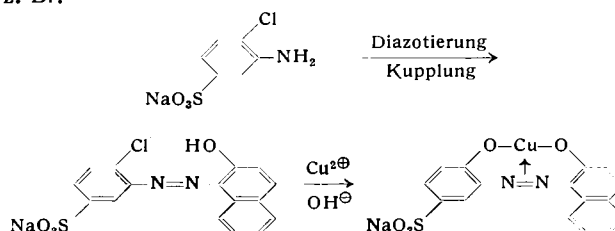
Die durch den Pfeil symbolisierte Nebenvale n z bindung geht von einem der Azostickstoff-Atome aus, wodurch zwei ortho-kondensierte Nebenvale n z ringe (ein 5er- und ein 6er-Ring) entstehen.

Im ersten Falle entsteht der Metallkomplexfarbstoff (I) durch Äther-Spaltung³⁾, z. B.:



Dieses Verfahren wird auch zur Herstellung von kobalt- oder kupfer-haltigen Farbstoffen verwendet.

Eine zweite Möglichkeit zur Einführung der Hydroxyl-Gruppe in einen Azofarbstoff besteht in dem Austausch eines zur Azobrücke ortho-ständigen Halogenatoms in Gegenwart von Kupfersalzen und säurebindenden Mitteln⁴⁾, z. B.:



Diese beiden Methoden haben gegenüber dem eingangs genannten Verfahren den Vorteil, daß die zur Azofarbstoffbildung verwendeten Diazoverbindungen eine wesentlich größere Kupplungsenergie besitzen als diejenigen der entsprechenden o-Amino-phenole bzw. -naphthole. Man erhält dabei stets die metallisierten Farbstoffe, die im Bedarfsfall durch die Einwirkung von stärkeren Säuren oder Komplexbildnern zu den freien o,o'-Dioxy-azofarbstoffen entmetallisiert werden können.

Das Verfahren der entalkylierenden Metallisierung hat technisch große Bedeutung erlangt, insbesondere bei der Fabrikation der 1:1-Chromkomplex-Verbindungen vom Typ der *Neolan- und *Palatin-echt-Farbstoffe⁵⁾ und der kupfer-haltigen substantiven Azofarbstoffe, wie sie u. a. in den *Siriuslicht- und *Chlorantinlicht-Sortimenten⁶⁾ vertreten sind.

³⁾ DRP. 474997 v. 29. 8. 1926 (I.G., Ludwigshafen).

⁴⁾ DRP. 571859 v. 29. 9. 1931; DRP. 658841 v. 18. 3. 1934; DRP. 738900 v. 31. 10. 1936 (alle I.G., Leverkusen).

⁵⁾ Vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie., 3. Aufl., Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin 1953, 4. Band, S. 101.

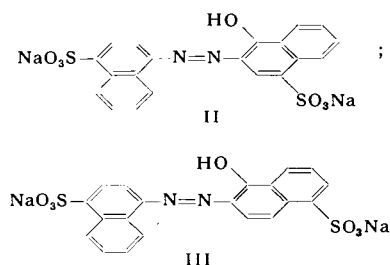
⁶⁾ Vgl. ebenda, 4. Band, S. 116.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 397 [1952].

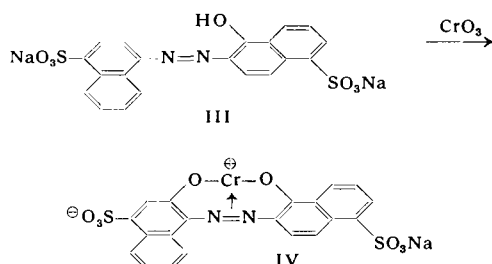
²⁾ Vgl. H. Pfitzner, „Innere Komplexverbindungen in der Farbenchemie“, diese Ztschr. 62, 242 [1950].

Erste oxydative Metallisierungen

Es gibt in der Reihe der technisch interessanten, metallisierbaren Azofarbstoffe einige Vertreter, bei denen die vorgenannten Voraussetzungen zur Bildung stabiler Metallkomplexverbindungen nicht gegeben sind; es sind dies vor allem die seit Jahrzehnten bekannten Nachchromierfarbstoffe® Chromotrop FB (II) und® Chromotrop F 4 B (III)⁷⁾, die in o-Stellung zur Azobrücke nur eine Hydroxyl-Gruppe enthalten:



Schon *Rosenhauer, Wirth und Königer*⁸⁾ haben auf Grund des starken Farbtonumschlages und spektroskopischer Untersuchungen angenommen, daß bei der Einwirkung von Chromaten auf diese Farbstoffe in saurer Lösung eine oxydative Veränderung vorangegangen sein müsse, bevor es zur eigentlichen „Lackbildung“ kommen könne. Der exakte Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wurde von *Fierz-David und Mannhart*⁹⁾ erbracht, die feststellten, daß bei der Einwirkung von Chromsäure auf Farbstoffe vom Typ III der entsprechende chrom-haltige o,o'-Dioxy-azofarbstoff (IV) entsteht:



Diese Reaktion verläuft allerdings nur bei Einhaltung ganz bestimmter schonender Bedingungen, da sonst „unter Umständen der gesamte Farbstoff zu einer unansehnlichen braunen Lösung zerstört werden kann“. Ein derartiges Verfahren ist vom technischen Standpunkt aus gesehen für die Herstellung von o,o'-Dioxy-azofarbstoffen bzw. deren Metallkomplexverbindungen begreiflicherweise undiskutabel.

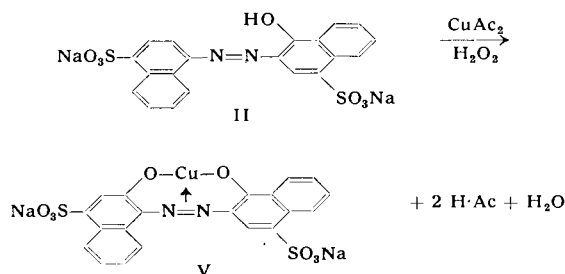
Das neue Verfahren

Die bei der Chromsäure-Oxydation durch oxydative Zerstörung eintretenden Verluste sind dadurch bedingt, daß das Chrom mit dem Ausgangsfarbstoff nicht unter Komplexbildung reagiert und somit auf diesen keinen stabili-

sierenden Einfluß auszuüben vermag; auch mit dem entstehenden o,o'-Dioxy-azofarbstoff bildet es nur langsam den Metallkomplex.

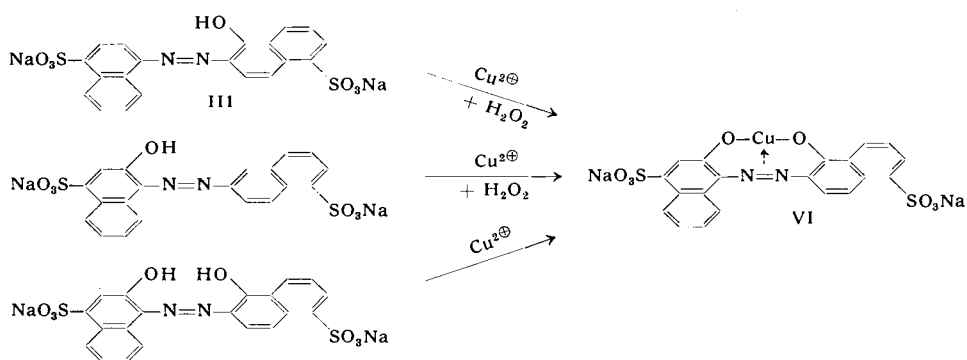
Es erschien daher aussichtsreich, die Oxydation in Gegenwart solcher Metalle vorzunehmen, die eine hohe Komplexbildungsgeschwindigkeit aufweisen und bereits mit o-Monooxy-azofarbstoffen eine Komplexbindung eingehen; diese Forderungen erfüllt das Kupfer in ausgezeichneter Weise.

Bereits die ersten Versuche mit Chromotrop FB (II) im Jahre 1946 bewiesen die Richtigkeit dieser Überlegungen. Die wäßrige, rote Lösung dieses Farbstoffes ergibt mit Kupferacetat eine gelbbraune Komplexlösung. Fügt man dieser Wasserstoffperoxyd hinzu, so zeigt sich eine Farbvertiefung nach Rotbraun; bei schwachem Erwärmen tritt nach kurzer Zeit die rein violette Lösungsfarbe der o,o'-Dioxyazo-Kupferkomplexverbindung (V) in Erscheinung:



Durch die Verwendung des Kupfersalzes verläuft die Reaktion nunmehr unter milden, geradezu „physiologischen“ Bedingungen mit erstaunlicher Schnelligkeit und praktisch ohne Verluste durch oxydative Zersetzung des Ausgangsfarbstoffes oder andere unerwünschte Nebenreaktionen.

Am Beispiel des zum Chromotrop FB isomeren Farbstoffes Chromotrop F 4 B (III) wurde durch Synthese des gleichen o,o'-Dioxyazo-Kupferkomplexes (VI) auf drei verschiedenen Wegen der angenommene Reaktionsverlauf streng bewiesen:



Das neue Verfahren bringt nicht nur eine Verbesserung der Ausbeute im Vergleich zur vorbeschriebenen Chromsäure-Oxydation der Chromotrop-Farbstoffe. Seine eigentliche Bedeutung liegt darin, daß es nunmehr möglich ist, eine unabsehbare Anzahl von o-Monooxy-azofarbstoffen in die entsprechenden o,o'-Dioxy-azofarbstoffe bzw. deren Kupferkomplexe umzuwandeln. An einer großen Auswahl von o-Monooxy-azoverbindungen konnte immer wieder festgestellt werden, daß bei Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen das zweite ortho-ständige Sauerstoffatom in glatter Reaktion in die Farbstoffmolekel einge-

⁷⁾ S. Farbstofftabellen von *Schultz* (7. Auflage 1931), Nr. 208 und Nr. 209.

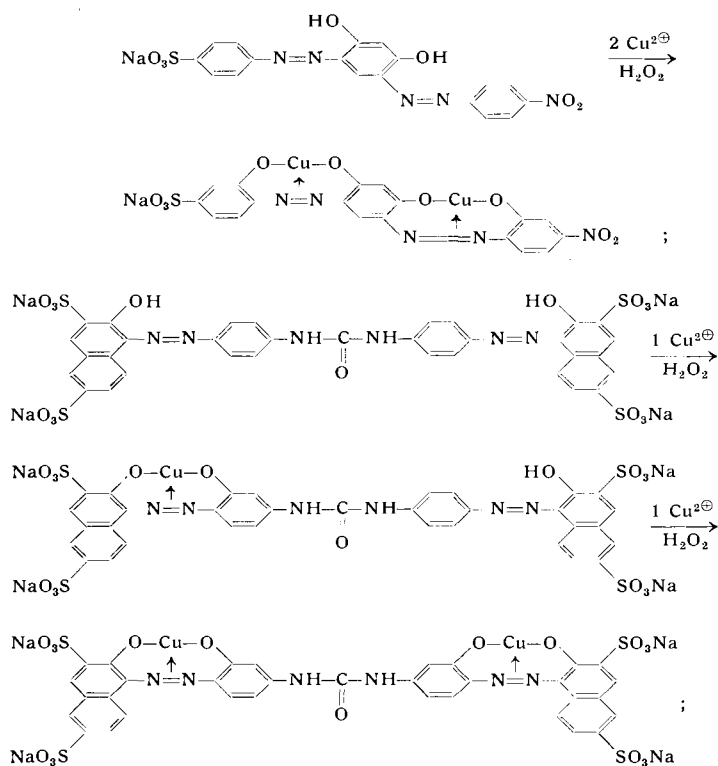
⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2717 [1929].

⁹⁾ Helv. chim. Acta 20, 1024 [1937].

führt werden kann. Das neue Verfahren ist unter Patentschutz gestellt¹⁰⁾.

Günstige Reaktionsbedingungen liegen im allgemeinen bei 40–70 °C und einem p_H-Wert zwischen 4,5 und 7,0 vor; je nach Art der verwendeten Ausgangsfarbstoffe kann das p_H-Optimum an der oberen oder unteren Grenze des angegebenen Bereiches liegen. Bei Verwendung von Kupfersulfat wird die bei der Reaktion frei werdende Schwefelsäure laufend neutralisiert oder zweckmäßiger durch Natriumacetat abgepuffert. Die Konzentration der Reaktionsteilnehmer beeinflusst, soweit es sich um echte Lösungen handelt, den Verlauf der Reaktion nicht; man wählt eine der Löslichkeit des Ausgangsfarbstoffes bzw. dessen intermediär entstehenden Kupfer-„Vorkomplexes“ angepaßte Konzentration. Als Oxydationsmittel wird sowohl für Laborversuche als auch bei Arbeiten im technischen Maßstab vorzugsweise eine wäßrige, gegebenenfalls stabilisierte Lösung von Wasserstoffperoxyd verwendet. Die Oxydation kann jedoch auch mit Salzen von Peroxysäuren, wie Na₂S₂O₈, NaBO₃ oder Na₂O₂ ausgeführt werden. Schließlich zeigte sich, daß auch Sauerstoff bzw. Luft als Oxydationsmittel wirksam sind, wenn man in Gegenwart von Kupferpulver¹¹⁾ oder unter Zusatz solcher Stoffe arbeitet, die mit elementarem Sauerstoff bzw. Luft Peroxyde zu bilden vermögen¹²⁾. Diese katalytischen Verfahren geben interessante Hinweise auf den Reaktionsmechanismus der oxydativen Kupferung.

Natürlich können auch Dis- und Poly-azofarbstoffe der oxydativen Kupferung unterworfen werden, wobei je nach den Reaktionsbedingungen eine oder mehrere o-Oxy-azogruppen in o,o'-Dioxy-azo-Kupferkomplex-Gruppierungen umgewandelt werden können, während freie Azogruppen unverändert bleiben¹³⁾:

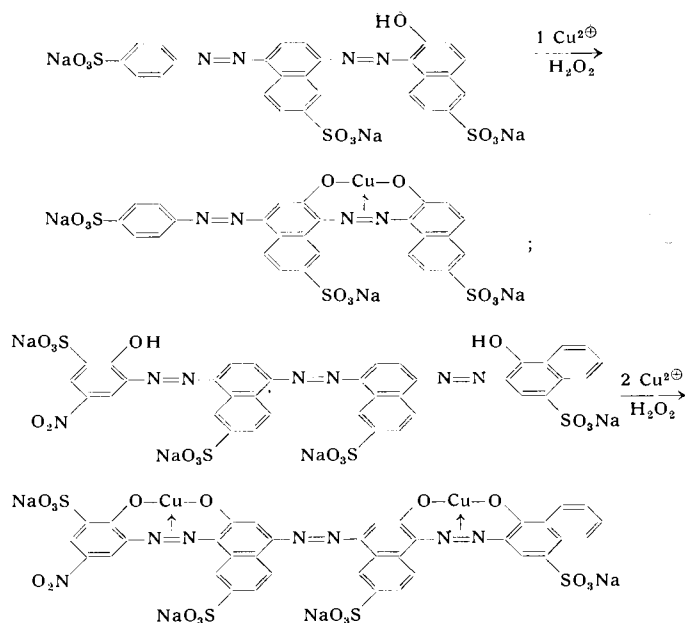


¹⁰⁾ DBP. 807289 v. 2. 10. 1948 (BASF, Ludwigshafen) und entspr. Auslandspatente in Belgien (491322), Dänemark (74102), England (660447), Frankreich (1020972), Holland (76081), Norwegen (78510), Schweden (128854), USA (2674595).

¹¹⁾ DBP. 893699 v. 27. 7. 1951 (BASF, Ludwigshafen).

¹²⁾ DBP. 889196 v. 26. 7. 1951 (BASF, Ludwigshafen).

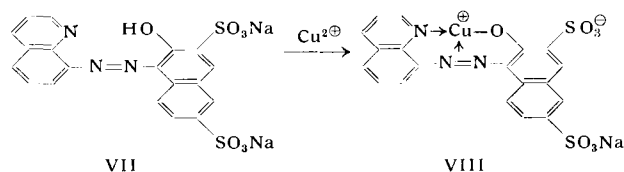
¹³⁾ DBP. 900600 v. 31. 8. 1951 und DBP. 930770 v. 13. 2. 1953 (beide BASF, Ludwigshafen).



Grenzen des Verfahrens

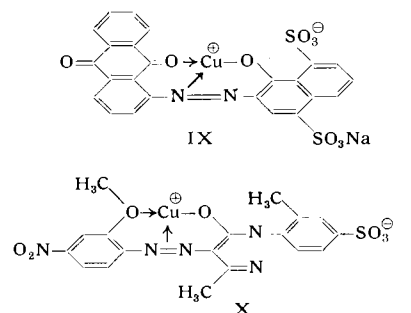
Die systematische Bearbeitung der oxydativen Kupferung zeigte bald, daß der Anwendbarkeit des Verfahrens gewisse Grenzen gesetzt sind, da in speziellen Fällen der Eintritt des Sauerstoff-Atoms in die Farbstoff-Molekel erschwert oder sogar ganz verhindert wird. Die Aufklärung der hier bestehenden Zusammenhänge ermöglichte es schließlich, aus der Konstitution der Ausgangsfarbstoffe ihre Eignung für die oxydative Kupferung mit Sicherheit vorherzusagen.

Durch den Eintritt des Sauerstoff-Atoms wird der monocyclische Kupfer-Vorkomplex des o-Oxy-azofarbstoffes in das stabilere, bicyclische System des o,o'-Dioxyazo-Kupferkomplexes umgewandelt. Enthält nun der Ausgangsfarbstoff an der o-Oxy-azogruppe bereits weitere komplexbildende Substituenten, wie z. B. im Farbstoff VII, so wird



das eintretende Kupfer koordinativ gleich so festgelegt (VIII), daß die Reaktion im gewünschten Sinn nicht mehr ablaufen kann.

Dasselbe ist der Fall, wenn andere Substituenten mit einsamem Elektronenpaar, wie z. B. Carbonyl-Gruppen (IX) oder Äther-Gruppen¹⁴⁾ (X) zur o-Oxy-azogruppierung benachbart stehen.

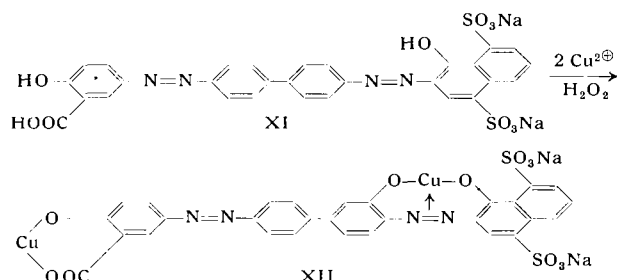


¹⁴⁾ Vgl. V. J. Mur, J. allg. Chem. (russ.) 24, 572 [1954], Transl. pag. 585.

Der Farbstoff (X) geht unter den normalen Bedingungen der oxydativen Kupferung allmählich durch Spaltung der Methoxy-Gruppe, d. h. ohne Mitwirkung des Oxydationsmittels, in den o,o'-Dioxyazo-Kupferkomplex über.

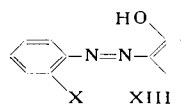
Farbstoffe, die außer der o-Oxy-azogruppierung eine weitere, von der Azogruppe isolierte komplexbildende Atomgruppierung enthalten (XI), reagieren hingegen bei entsprechend erhöhtem Zusatz eines Kupfersalzes in der gewünschten Weise (XII).

Bei gemeinsamer Zugabe des Oxydationsmittels und der berechneten Menge Kupfer(II)-salzlösung läßt sich bei manchen Farbstoffen dieses Typs die Bildung des o,o'-Dioxy-azofarbstoff-Kupferkomplexes ohne gleichzeitige



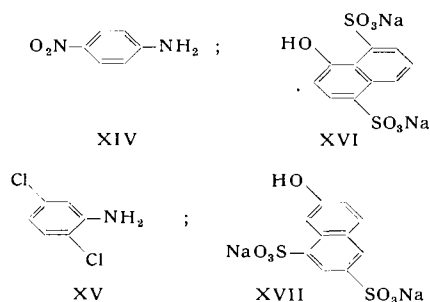
Kupferung der externen, komplexbildenden Gruppe erzielen; die letztere steht dann für eine weitere Metallisierung z. B. auf der Faser zur Verfügung. Das Gleiche gilt für o-Oxy-azofarbstoffe, die an Stelle der Salicylsäure-Gruppe einen 8-Oxychinolin-Rest enthalten.

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß auch komplexchemisch inaktive Substituenten, wie Alkyl-Gruppen, ortho-kondensierte carbocyclische Ringe, Halogenatome, Nitro- oder Sulfonsäure-Gruppen in Nachbarsstellung zur o-Oxy-azogruppe (Substituent X in XIII) die oxydative Kupferung beeinflussen können, wobei die Reaktion je nach der Konstitution der verwendeten Kupplungskomponente mehr oder weniger gehemmt wird. Die papierchromatographische Kontrolle des Reaktionsverlaufes läßt



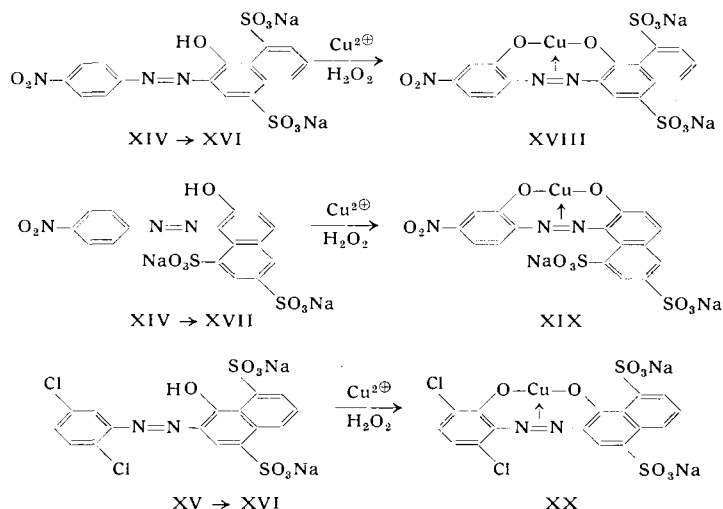
erkennen, daß die obengenannten, auf der Diazo-Seite befindlichen Substituenten in Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Kupplungskomponenten zu Nebenreaktionen Anlaß geben können.

Die durch diese Nebenreaktionen hervorgerufenen und im Papierchromatogramm erkennbaren Effekte seien an einem Beispiel erläutert: Aus den Aminen XIV und XV lassen sich durch Diazotierung und wechselseitige Kupplung mit den Komponenten XVI und XVII vier o-Oxy-azofarbstoffe herstellen, die sich bei der oxydativen

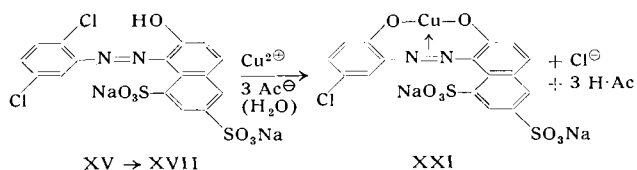


Kupferung sehr unterschiedlich verhalten. Drei dieser Farbstoffe, die entweder 4-Nitranilin (XIV) als Diazo- oder 1-Naphthol-4.8-disulfonsäure (XVI) als Kupplungskom-

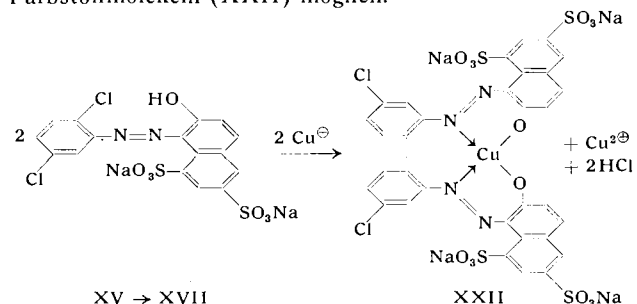
ponente enthalten, bilden die entsprechenden, chromatographisch einheitlichen kupfer-haltigen o,o'-Dioxy-azofarbstoffe (XVIII–XX):



Der Farbstoff 2.5-Dichlor-anilin (XV) → 2 Naphthol-6.8-disulfonsäure (XVII) ergibt jedoch einen anderen Reaktionsverlauf; das Papierchromatogramm zeigt, daß mehrere Produkte entstanden sind. Die rote Zone des Chromatogramms entspricht dem Farbstoff XXI, der durch die eingangs erwähnte hydrolytische Abspaltung des zur Azogruppe benachbarten Chlor-Atoms⁴⁾ entsteht.



Daneben sind im Chromatogramm auch violett-blaue Zonen vorhanden, für die noch keine sichere Deutung gegeben werden kann. Analog zu anderen, unveröffentlichten Arbeiten ist auch die reduktive Verknüpfung von zwei Farbstoffmolekeln (XXII) möglich.

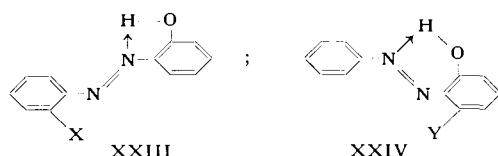


Entsprechende Nebenreaktionen sind auch bei Farbstoffen aus Diazokomponenten mit anderen ortho-ständigen, als Anionen abspaltbaren Substituenten, wie Nitro- oder Sulfonsäure-Gruppen, zu beobachten. Die Abspaltung eines ortho-ständigen Halogenatoms bzw. einer ortho-ständigen Nitro-Gruppe stellt eine durch den zugesetzten Säurebinder und die Komplexbildung geförderte Hydrolyse dar, die ohne Mitwirkung des Oxydationsmittels verläuft. Dagegen wird die Abspaltung der Sulfonsäure-Gruppe als Natriumsulfat durch das Peroxyd begünstigt; eine vergleichbare Umsetzung ist z. B. bereits für die Herstellung der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfonsäure aus der 2-Diazo-naphthalin-1.5-disulfonsäure technisch beschrieben¹⁵⁾.

¹⁵⁾ DRP. 162009 v. 27. 3. 1904 (BASF, Ludwigshafen).

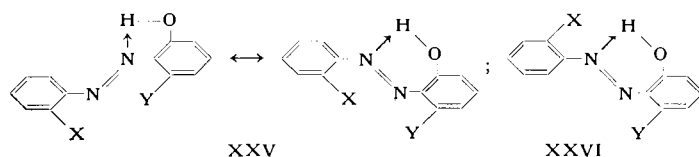
Der anomale Ablauf der Reaktion tritt auch dann ein, wenn die ortho-substituierten Diazo-Komponenten mit anderen Kupplungskomponenten, wie z. B. 1-Naphthol-3-sulfonsäure oder deren Derivaten an Stelle von 2-Naphthol-6.8-disulfonsäure kombiniert werden.

Die geschilderte negative Beeinflussung der oxydativen Kupferung durch zur Azogruppe ortho-ständige, komplexchemisch inaktive Substituenten läßt sich bei genauerer Betrachtung der sterischen Verhältnisse zwanglos deuten. Die Kalottenmodelle von o-Oxy-azofarbstoffen zeigen, daß die Konfigurationen XXIII und XXIV (X und Y bedeuten die bereits genannten, komplexchemisch inaktiven Substituenten) unter Berücksichtigung der gewinkelten Struktur der Azogruppe eine ebene Anordnung der Ring-systeme gestatten.

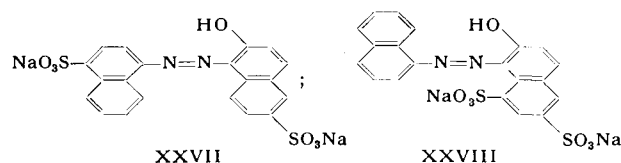


Diese koplanare Anordnung der an der Mesomerie des Gesamtsystems beteiligten Atome bzw. Atomgruppen ist die Voraussetzung für die Bildungsmöglichkeit des energetisch begünstigten o,o'-Dioxy-azo-Metallkomplexes.

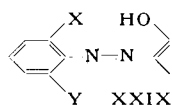
Treten die Substituenten X und Y gleichzeitig beiderseits der Azogruppe auf, so können sie im allgemeinen nicht mehr in koplanarer syn-Stellung (XXV) zueinander stehen; in diesen Fällen dürfte wohl die anti-Struktur (XXVI) vorliegen, die nicht mehr die Voraussetzung für den gewünschten Ablauf der oxydativen, komplexbildenden Reaktion erfüllt.



Die Bevorzugung der anti-Stellung der ortho-Substituenten (XXVI) ist naturgemäß von deren Raumerfüllung abhängig. Während ortho-ständige Methyl-Gruppen, bzw. diesen äquivalente ortho-kondensierte Benzolringe beiderseits der Azogruppe den normalen Ablauf der oxydativen Kupferung zwar verzögern, jedoch noch gestatten (XXVII), tritt bei weiterer Hinzufügung einer Sulfonsäure-Gruppe (XXVIII) eine Blockierung der Reaktion und infolgedessen eine oxydative Zerstörung des Ausgangsfarbstoffes ein.

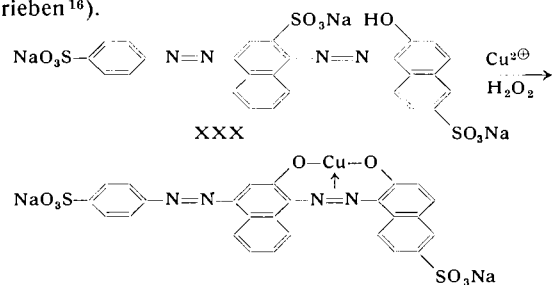


Einen besonderen Fall stellt die beiderseitige ortho-Substitution eines o-Oxy-azofarbstoffes auf der Seite der ursprünglichen Diazokomponente dar (XXIX), bei der die



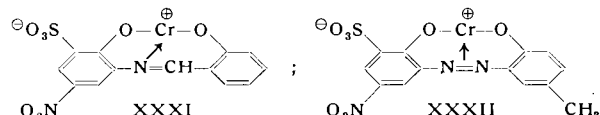
oxydative Kupferung eindeutig blockiert ist, und es nur unter Abspaltung eines der zwei Substituenten zur Bildung von o,o'-Dioxyazo-Kupferkomplexen kommen kann. Eine derartige oxydative Abspaltung einer ortho-ständigen Sul-

fonsäure-Gruppe ist u. a. bei dem Farbstoff XXX beschrieben¹⁶⁾.

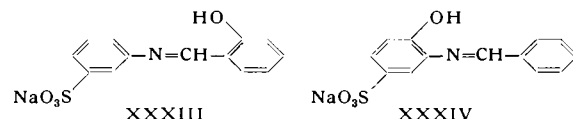


Analoge Verfahren

o,o'-Dioxy-azomethin-Farbstoffe (XXXI) sind über die rein formale Ähnlichkeit hinaus den o,o'-Dioxy-azofarbstoffen (XXXII) komplexchemisch nahe verwandt²⁾.



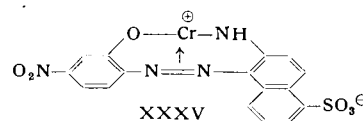
Es war somit die Frage zu klären, ob kupfer-haltige o,o'-Dioxy-azomethin-Komplexe ebenfalls durch oxydative Kupferung von o-Monooxy-azomethin-Verbindungen zugänglich sind. Wegen der Unsymmetrie der Azomethin-Bindung ergeben sich hier grundsätzlich zwei Möglichkeiten für den Aufbau der Ausgangsprodukte, indem man entweder von o-Oxyaldehyden (XXXIII) oder von o-Oxyaminen (XXXIV) ausgeht:



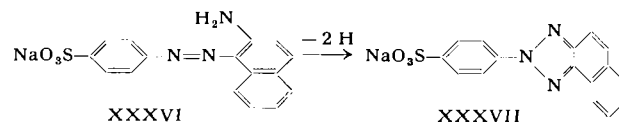
Im ersten Fall müßte bei Eintritt der gewünschten Reaktion das Amin, im anderen Fall der Aldehyd hydroxyliert werden.

Beide Reaktionswege sind an sich möglich; in Abhängigkeit von der Konstitution der o-Oxy-azomethine besteht jedoch eine mehr oder weniger hohe Hydrolysen-Empfindlichkeit, so daß dem Verfahren enge Grenzen gesetzt sind. Die relativ günstigsten Ergebnisse werden mit den Kondensationsprodukten von o-Oxyaldehyden und „negativ“ substituierten Aminen erzielt, da nur diese ausreichend stabil sind¹⁷⁾.

o-Oxy-o'-amino-azofarbstoffe (XXXV) sind den o,o'-Dioxy-azofarbstoffen im komplexchemischen Verhalten ebenfalls sehr ähnlich.



Es erschien zunächst wenig aussichtsreich, ein derartiges Komplexsystem auf dem Wege der oxydativen Kupferung herstellen zu wollen, da die hierfür einzusetzenden o-Amino-azofarbstoffe (XXXVI) durch Oxydationsmittel (u. a. auch durch Kupfer(II)-Verbindungen) leicht zu Triazolen (XXXVII) dehydriert werden¹⁸⁾.

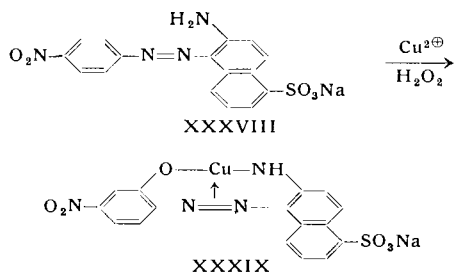


¹⁶⁾ DBP. 1006098 v. 29. 9. 1954 (Bayer A.G., Leverkusen).

¹⁷⁾ DBP. 870149 v. 14. 3. 1951 (BASF, Ludwigshafen).

¹⁸⁾ DRP. 338926 v. 4. 4. 1915 (Kalle A.G., Wiesbaden-Biebrich).

Überraschenderweise sind die Kupfer-Vorkomplexe von o-Amino-azofarbstoffen, die aus Nitrogruppen-haltigen Diazo-Verbindungen aufgebaut sind (XXXVIII), stabil genug, um unter milden Reaktionsbedingungen mit recht guten Ausbeuten eine oxydative Kupferung zu den entsprechenden kupfer-haltigen o-Oxy-o'-amino-azofarbstoffen (XXXIX) zu ermöglichen.



Um dabei die Bildung von Dehydrierungsprodukten zurückzudrängen, darf die Umsetzung nur bei wenig erhöhter Temperatur vorgenommen werden; außerdem ist ein Überschuß an Kupfersulfat und Wasserstoffperoxyd zu vermeiden.

Auch bei Nitrogruppen-freien o-Amino-azofarbstoffen (z. B. XXXVI) läßt sich papierchromatographisch die Bildung der entsprechenden o-Oxy-o'-amino-azokupferkomplexe nachweisen. Jedoch sind diese sehr wenig beständig und erleiden Sekundärreaktionen.

Auf zahlreiche andere, in Gegenwart von Kupfer-Verbindungen ablaufende Oxydationsvorgänge, die teils physiologisch, z. T. auch technisch von Bedeutung sind, kann in diesem Rahmen nicht weiter eingegangen werden. Es sei lediglich auf das eingehend bearbeitete Verfahren der Oxydation von Phenolen zu o-Chinonen mit Hilfe von Kupfer-Morpholin-Komplexen hingewiesen, bei dem wahrscheinlich intermediär Kupfer-Komplexverbindungen von aromatischen o-Dioxy-Verbindungen auftreten¹⁹⁾.

Reaktionsmechanismus

Die für die oxydative Kupferung aufgestellte Gleichung (II \rightarrow V) stellt den zweifellos komplizierten, mehrstufigen Reaktionsablauf in vereinfachter Form dar.

Die vorliegenden experimentellen Beobachtungen gestatten zwar noch keine exakte Deutung des Reaktionsmechanismus, machen jedoch Kupfer(I)-Komplexe und Radikalzwischenstufen wahrscheinlich. Mit diesen Annahmen befinden wir uns in Analogie zu den bisher bekannten Untersuchungen über die Einwirkung von H_2O_2 auf Kupfer(II)-Komplexverbindungen²⁰⁾ sowie auf Eisen(III)- und Kobalt(III)-Verbindungen²¹⁾. Die entstehenden Radikale $\text{HO}\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ dürften dabei in den zum o,o'-Dioxy-azokupferkomplex führenden Folgereaktionen die entscheidende Rolle spielen.

Auf eine Radikalreaktion läßt die Tatsache schließen, daß zur Bildung des Endfarbstoffes mehr Oxydationsmittel erforderlich ist, als der vereinfachten Gleichung (II \rightarrow V) entspricht. Für einen Mol-Umsatz werden bei technischen Ansätzen etwa 2,5 Mol H_2O_2 benötigt, die bei Laborversuchen bis auf den Grenzwert von etwa 2,0 Mol reduziert

werden können. Bei Farbstoffen mit sterisch behinderter Reaktion kann jedoch der H_2O_2 -Verbrauch ein Vielfaches dieses Wertes erreichen. Diese Erscheinung und die dabei zu beobachtende Sauerstoff-Entwicklung können mit einer konkurrierenden Nebenreaktion zwischen dem Radikal $\text{HO}_2\cdot$ und überschüssigem H_2O_2 erklärt werden.

Einen weiteren Hinweis auf Radikalzwischenstufen gibt das Verfahren der oxydativen Kupferung mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupferpulver¹¹⁾. Letzteres reagiert mit dem vorhandenen Kupfer(II)-acetat zu Kupfer(I)-Verbindungen, von denen bekannt ist, daß sie bei der Autoxydation Radikale bilden. Schließlich könnte auch die reduktive Verknüpfung von sterisch behinderten o-Oxy-azofarbstoffen mit austauschbaren o-Substituenten (z. B. XXII) als ein Hinweis auf die Bildung von Kupfer(I)-Verbindungen angesehen werden.

Technische Bedeutung

Nachdem eindeutig erkannt war, welche konstitutionellen Gegebenheiten die oxydative Kupferung eines o-Oxy-azofarbstoffes hemmen oder sogar ganz verhindern, konnten die für das Oxydationsverfahren gut geeigneten Farbstoffe leicht ermittelt und für weitere Untersuchungen herangezogen werden. Da die Reaktion in wäßrigem Medium besonders glatt verläuft, erstreckten sich die ersten Versuche vor allem auf die Vielzahl der brauchbaren Kombinationen mit Sulfonsäure-Gruppen. Die aus diesen Ausgangsfarbstoffen erhältlichen kupfer-haltigen o,o'-Dioxy-azofarbstoffe können in Abhängigkeit von ihrer Konstitution für das substantive Färben von vegetabilischen Fasern wie auch als Lederfarbstoffe sehr geeignet sein. Mehrere Farbstoffe dieser Art sind bereits im Handel und weitere befinden sich in der Vorbereitung zur Fabrikation.

Beim Aufbau von Kupferkomplex-Farbstoffen der Polyoxy-Reihe kann auch in der Weise vorgegangen werden, daß zunächst nach dem neuen Verfahren kupfer-haltige, noch kupplungsfähige Monoazo-Farbstoffe hergestellt²²⁾ und diese anschließend mit Diazo- bzw. Tetrazo-Verbindungen zu substantiven Farbstoffen vereinigt werden²³⁾. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, daß die Einführung von Kupfer unter gleichzeitiger Oxydation des Farbstoffes auch auf der gefärbten Faser möglich ist²⁴⁾.

In der Reihe der metallhaltigen Monoazo-Farbstoffe mit Sulfonsäure-Gruppen sind die Chrom-Komplexe weitaus am wichtigsten⁵⁾. Diese lassen sich aus den entsprechenden kupfer-haltigen Farbstoffen in einfacher Weise herstellen, indem das Kupfer mit Mineralsäuren, starken Komplexbildnern oder Natriumsulfid entfernt und die freien o,o'-Dioxy-azofarbstoffe mit Chrom(III)-Salzen in die Chromkomplex-Farbstoffe übergeführt werden. Es ist aber auch eine direkte Verdrängung des einen Metalles durch das andere möglich („Ummetallisierung“)²⁵⁾.

Die metallfreien o,o'-Dioxy-azofarbstoffe stehen in der Reihe der Nachchromierungs- bzw. Metachromfarbstoffe an erster Stelle; über das Verfahren der oxydativen Kupferung sind viele neue Kombinationen dieser Art auf einfache Weise zu verwirklichen, die auf dem bisher üblichen Weg — ausgehend von o-Amino-phenolen oder -naphtholen — nur schwierig oder garnicht zu erhalten sind. Auch hier wurden interessante neue Entwicklungen angebahnt.

Bei den 1941 in Ludwigshafen gefundenen, für das neutrale bzw. schwach saure Färben von Wolle geeigneten 1:2-

¹⁹⁾ W. Brackmann u. E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 937, 1021, 1070, 1100 und 1107 [1955]; s. a. Th. Bersin, „Komplexverbindungen in der physiologischen Chemie“, diese Ztschr. 62, 246 [1950].

²⁰⁾ A. Glasner, J. chem. Soc. [London] 1950, 2798, 1951, 904.
²¹⁾ F. Haber u. J. Weiss, Proc. Roy. Soc. [London] 147 A, 332 [1934]; J. Weiss, Discuss. Faraday Soc. 2, 212 [1947]; W. G. Barb u. Mitarb., Trans. Faraday Soc. 47, 591 [1951]; s. a. zur Fenton-Reaktion: J. H. Merz u. W. A. Waters, Discuss. Faraday Soc. 2, 179 [1947]; J. chem. Soc. [London] 1949, 2427 u. Suppl. S. 15; W. G. Barb u. Mitarb., Trans. Faraday Soc. 47, 462 [1951].

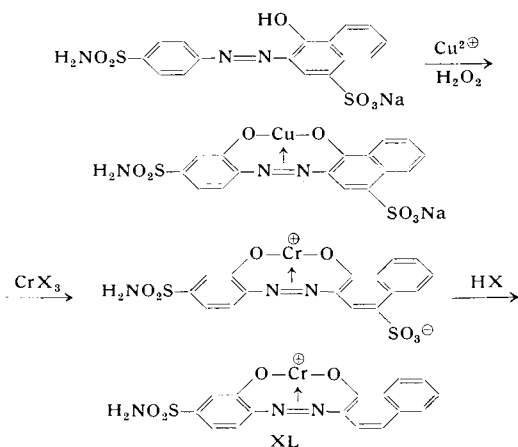
²²⁾ DBP. 889044 v. 25. 12. 1951 (Sandoz A.G., Basel).

²³⁾ DBP. 889493 v. 22. 12. 1951 und DBP. 903367 v. 25. 12. 1951 (beide Sandoz A.G., Basel).

²⁴⁾ DBP. 868287 v. 10. 3. 1951 (BASF, Ludwigshafen).

²⁵⁾ DBP. 843275 v. 30. 6. 1949 (BASF, Ludwigshafen).

Metallkomplexfarbstoffen²⁶⁾ und den nach dem Kriege entwickelten "Neopalatin-Farbstoffen"²⁷⁾ sind ebenfalls die o,o'-Dioxy-azofarbstoffe besonders wichtig; allerdings kommen in dieser Reihe in erster Linie solche ohne Sulfonsäure-Gruppen in Frage. Hier hat sich ein spezielles Verfahren als sehr brauchbar erwiesen, das es erlaubt, von Monoazo-Farbstoffen mit Sulfonsäure-Gruppen ausgehend zu unsulfierten Farbstoffen zu gelangen²⁸⁾. Auf diese Weise ist z. B. die nachstehende Reaktionsfolge möglich:



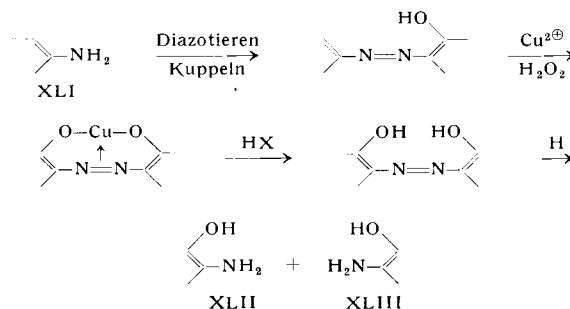
²⁶⁾ Vgl. H. Pfitzner „Metallkomplexfarbstoffe ohne Sulfonsäuregruppen für die Textilfärberei“, *Melliand Textilber.* 35, 649 [1954].

²⁷⁾ DBP. 846142 v. 30. 6. 1950; DBP. 925725 v. 14. 1. 1953; DBP. 932445 v. 14. 8. 1953 und DBP. 1007901 v. 24. 12. 1953 (alle BASF, Ludwigshafen).

²⁸⁾ DBP. 931061 v. 10. 10. 1952 (BASF, Ludwigshafen).

Der so erhaltene 1:1-Chromkomplex-Farbstoff (XL) kann direkt für den Aufbau von Neopalatin-Farbstoffen²⁷⁾ oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffen verwendet werden.

Schließlich eröffnet das neue Verfahren für die Darstellung bestimmter, nach den bisherigen Methoden nur schwer herzustellender o-Amino-phenole bzw. -naphthole neue Möglichkeiten. Die reduktive Aufspaltung der erhaltenen o,o'-Dioxy-azoverbindungen führt zu den o-Oxy-Derivaten (XLII) der anfangs eingesetzten aromatischen



Amine (XLI), wobei als Nebenprodukte die o-Amino-Derivate (XLIII) der Kupplungskomponenten anfallen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die oxydative Kupferung von o-Oxy-azofarbstoffen eine interessante Bereicherung auf dem Gebiet der synthetischen, organischen Farbstoffe bedeutet.

Eingegangen am 3. Februar 1958

[A 861]

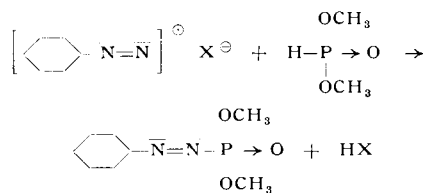
Über Azophosphonsäureester

Von Dr. F. SUCKFÜLL und Dr. H. HAUBRICH

Aus dem Azo-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen¹⁾

Die Einwirkung von Diazonium-Verbindungen auf Dialkylester der phosphorigen Säure führt zu rot gefärbten, relativ stabilen Azophosphonsäureestern. Diese werden durch Reduktionsmittel in Hydrazino-phosphonsäureester überführt, die nach Hydrolyse Arylhydrazine ergeben. Die unter Stickstoff-Entwicklung ablaufende Zersetzung der Azophosphonsäureester durch Alkali wird aufgeklärt.

Diazoverbindungen der aromatischen und heterocyclischen Reihe setzen sich in schwach saurer bis neutraler wäßriger Lösung mit Dimethylphosphit zu rot gefärbten Reaktionsprodukten um. Nach der Elementaranalyse liegen in diesen Verbindungen Azophosphonsäureester vor.



Sie entstehen in sehr guter, z. T. quantitativer Ausbeute. Die Umsetzung in wäßriger Lösung ist bei Raumtemperatur und $p_H \sim 6$ in wenigen Stunden beendet.

Im Gegensatz zu den von Horner und Stöhr²⁾ beschriebenen, unbeständigen Azo-Phosphoniumsalzen handelt es sich hier um durchaus beständige Verbindungen ohne Salz-

charakter. Aus diazotiertem Anilin beispielsweise entsteht ein rotes Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Das 4-Chlor-Derivat schmilzt wenig über 0°C, das 3,5-Dichlor-Derivat bei 67°C.

Weiter werden kristallisiert erhalten die Azophosphonsäureester aus diazotiertem

4-Amino-acetanilid	Fp 134°C
4-Amino-benzoesäureäthylester	Fp 34–35°C
4-Aminoazobenzol	Fp 80°C u. a. m.

4-Nitranilin liefert praktisch quantitativ (4-Nitrobenzoldi-azo)-phosphonsäure-dimethylester, rote Kristalle vom Fp 119°C. Die entsprechende Diäthyl-Verbindung, dargestellt aus diazotiertem 4-Nitranilin und Diäthylphosphit, bildet rote Kristalle vom Fp 48–49°C. Alle diese Verbindungen sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, dagegen kaum löslich in Wasser.

Die Trialkylester der phosphorigen Säure ergeben die gleichen Reaktionsprodukte wie die entsprechenden Dialkylester, allerdings in geringerer Ausbeute. Auch aus Gründen der Löslichkeit ist es vorteilhafter, nicht die wasserunlöslichen Tri-ester, sondern die mit Wasser mischbaren Di-ester der phosphorigen Säure zu verwenden.

Aus Diazoverbindungen, die wasserlöslich-machende Gruppen tragen, erhält man Azophosphonsäureester, die

¹⁾ Für experimentelle Einzelheiten und analytische Daten wird auf die Auslegeschriften 1008313 (Anmeldetag: 19. 12. 1955), 1011432 (Anmeldetag: 22. 12. 1955), 1015442 (Anmeldetag: 22. 12. 1955) und die Patentanmeldung F 20 5 46 IVb/12q vom 16. 6. 1956 verwiesen.

²⁾ Chem. Ber. 86, 1073 [1953].