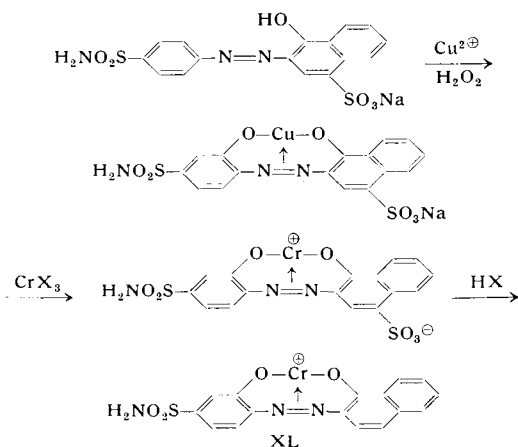


Metallkomplexfarbstoffen²⁶⁾ und den nach dem Kriege entwickelten "Neopalatin-Farbstoffen"²⁷⁾ sind ebenfalls die o,o'-Dioxy-azofarbstoffe besonders wichtig; allerdings kommen in dieser Reihe in erster Linie solche ohne Sulfonsäure-Gruppen in Frage. Hier hat sich ein spezielles Verfahren als sehr brauchbar 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:



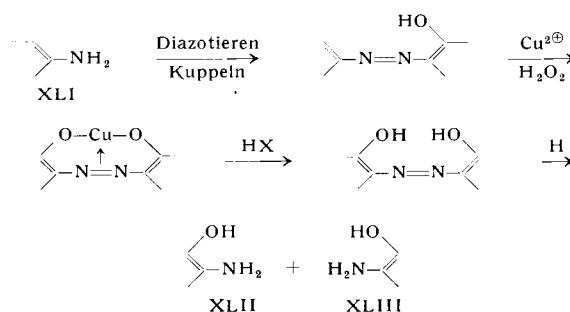
²⁶⁾ Vgl. H. Pfizner „Metallkomplexfarbstoffe ohne Sulfonsäuregruppen für die Textilfärberei“, *Melliand Textilber.* 35, 649 [1954].

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]

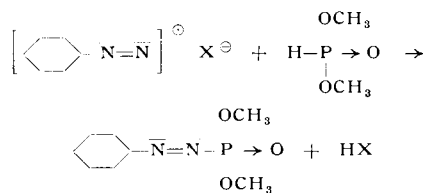
Über Azophosphonsäureester

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-Nitrobenzoldiazo)-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].

in Wasser löslich sind. So ergeben beispielsweise die Diazoverbindungen der Aminobenzoensäuren, Sulfanilsäure, Naphthylamin-mono- und polysulfosäuren, Dehydrothiotoluidin-disulfosäure u. a. m. orange bis rot gefärbte wäßrige Lösungen, aus denen die Azophosphonsäureester durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden werden können.

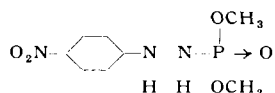
Alle diese Azophosphonsäureester zeigen Naphtholen u. dgl. gegenüber kein Kupplungsvermögen mehr. Das Verschwinden der Diazoreaktion ist also ein bequemes Mittel zur Erkennung der Beendigung der Reaktion. Reine, umkristallisierte Präparate sind monatelang haltbar. Nicht gereinigte Präparate zersetzen sich nach einiger Zeit.

Beim Lösen in starker Säure, z. B. in konzentrierter Schwefelsäure, werden die zugrundeliegenden Diazoniumverbindungen unter Farbaufhellung zurückgebildet.

Thermisch sind die Azophosphonsäureester relativ stabil. So kann man den (4-Nitro-benzolazo)-phosphonsäuredimethylester nach 6stündigem Kochen in Xylol zum größten Teil unverändert wiedergewinnen.

Sehr empfindlich sind die neuen Verbindungen Alkalien gegenüber. Schon bei Raumtemperatur wird unter der Einwirkung von Soda-Lösung Stickstoff abgespalten, und zwar, wie noch näher ausgeführt wird, etwas mehr als die Hälfte des Azostickstoffs.

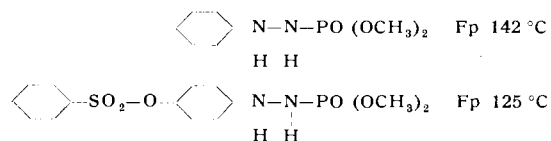
Interessant ist das Verhalten des (4-Nitro-benzolazo)-phosphonsäuredimethylesters gegen Kupfersalze. Beim Kochen mit Cu(II)-chlorid in Alkohol entsteht 4-Nitrochlorbenzol. Beim Kochen mit Cu(I)-chlorid oder Cu(I)-oxyd (stöchiometr. Mengen) in Alkohol erfolgt Reduktion



zu dem kristallisierten (4-Nitrophenyl-hydrazino)-phosphonsäuredimethylester, der gelb gefärbt ist und bei 206 °C unter Zersetzung schmilzt. Die gleiche Reduktion wird auch durch SnCl₂ in Alkohol bewirkt.

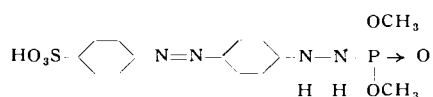
Ganz allgemein lassen sich die Azophosphonsäureester in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub in die entsprechenden Hydrazino-Derivate überführen, die sehr gut kristallisieren und in der Regel höhere Schmelzpunkte aufweisen als die Azophosphonsäureester.

Beispiele:



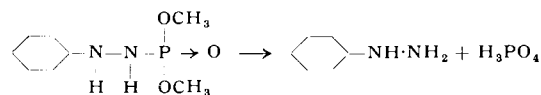
Diese Verbindungen sind, falls sie keine Nitro-Gruppen enthalten, farblos. Sie lassen sich zu den Azophosphonsäureestern zurückoxydieren, beispielsweise mit Quecksilberoxyd. Die meisten Vertreter werden an der Luft nicht oder kaum verändert. Lediglich in der Naphthalin-Reihe wurden luftempfindliche Hydrazino-phosphonsäureester gefunden ((4-Sulfonaphthyl-1-hydrazino)-phosphonsäuredimethylester).

Hervorzuheben ist weiter, daß die Hydrazino-phosphonsäureester Diazoverbindungen gegenüber Kupplungsvermögen besitzen. Diazotierte Sulfanilsäure koppelt beispielsweise mit Phenylhydrazino-phosphonsäureester zu dem Monoazofarbstoff



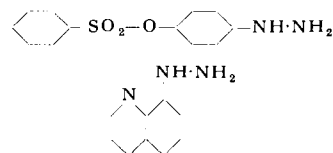
der alkalisch gelb und sauer rot gefärbt ist.

Durch alkalische Hydrolyse mit 20proz. Natronlauge läßt sich aus dem Phenylhydrazino-phosphonsäuredimethylester eine Methyl-Gruppe abspalten. Der in sehr guter Ausbeute entstehende Phenylhydrazino-phosphonsäuremonomethylester ist im Gegensatz zum Dimethylester auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Auch er zeigt Diazoverbindungen gegenüber Kupplungsvermögen. Während somit bei alkalischer Hydrolyse der Hydrazino-phosphonsäureester die Phosphor-Stickstoff-Bindung erhalten bleibt, wird bei saurer Hydrolyse diese Bindung gelöst. Es bilden sich in glatter Reaktion die Arylhydrazine und Phosphorsäure

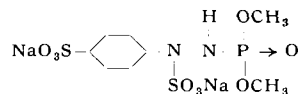


Diese Reaktion bringt in einigen Fällen Vorteile gegenüber den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung aromatischer und heterocyclischer Hydrazine. So treten bei der Einwirkung von Sulfid auf Diazoverbindungen der Naphthalin-Reihe (Verfahren von E. Fischer) mehr oder weniger große Mengen der zugehörigen symmetrischen Azonaphthaline auf; es ist sogar diese Reaktion das ergiebigste Verfahren zur Darstellung symmetrischer Azonaphthaline. Dagegen führt der Weg über die Hydrazino-phosphonsäureester in zahlreichen Fällen mit Ausbeuten um 85% der Theorie, bezogen auf Naphthylaminsulfonsäure, zum Hydrazin.

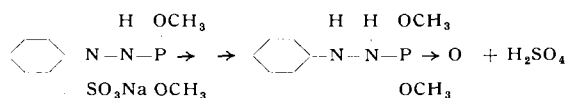
Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Hydrazino-phosphonsäureester eignet sich das Verfahren auch zur Darstellung empfindlicher Hydrazine, z. B.



In der Benzol-Reihe, z. T. auch in der Naphthalin-Reihe, kann die zweite Phase der Hydrazin-Synthese, nämlich die Hydrierung der N=N-Doppelbindung des Azophosphonsäureesters, auch mit Bisulfit bewirkt werden. Primär erfolgt dabei Anlagerung von Bisulfit. Wird z. B. eine Lösung von (4-Sulfobenzolazo)-phosphonsäureester mit der äquivalenten Menge Bisulfit versetzt, so tritt Entfärbung ein. Aus der klaren Lösung läßt sich durch Aussalzen die sehr leicht lösliche Anlagerungsverbindung



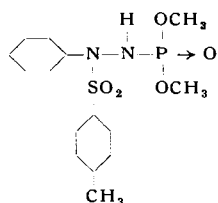
isolieren. Der in Wasser kaum lösliche rote (Benzolazo)-phosphonsäureester geht mit 1 Mol Bisulfit unter Entfärbung in Lösung. Die entstandene N-sulfonsäure geht bei der Hydrolyse mit sehr verdünnter Salzsäure (ca. 1%) unter Abspaltung von Schwefelsäure in den Phenylhydrazino-phosphonsäureester über:



Energischere saure Hydrolyse führt weiter zum Hydrazin.

Die Bereitschaft der Azophosphonsäureester zu Additionen an der N=N-Doppelbindung zeigt sich auch im Verhalten gegen Sulfinsäuren. Bei kongosaurer Reaktion ad-

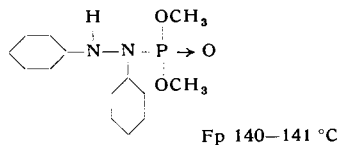
diert Benzolazo-phosphonsäureester ein Mol p-Toluolsulfinsäure, das farblose Addukt schmilzt bei 145 °C.



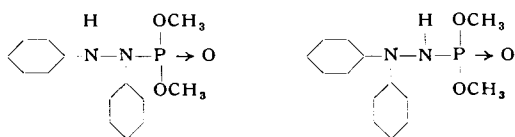
Verdünnten Säuren gegenüber ist die Verbindung ziemlich beständig. Alkali gibt sofort Orangefärbung und Gasentwicklung. Offenbar wird primär unter Abspaltung von Sulfinsäure der Azophosphonsäureester zurückgebildet, der dann, wie bereits kurz bemerkt, mit Alkali unter Stickstoff-Entwicklung zerfällt.

Die Einwirkung von Alkali auf Azophosphonsäureester wurde am Beispiel des Benzolazo-phosphonsäureesters näher untersucht. Wird diese Verbindung mit verdünnter wäßriger Natronlauge oder Soda-Lösung versetzt, so tritt sofort unter erheblicher Temperaturerhöhung Gasentwicklung ein. Nach vollkommener Umsetzung des Ausgangsmaterials beträgt die Menge des abgespaltenen Stickstoffs 55% der Theorie. Isolierbar sind zunächst Benzol (10% der Theorie) neben Diphenyl und Azobenzol (1% der Theorie). Die Bildung von 10% der Theorie an Benzol setzt die Abspaltung von 10% der Theorie an Stickstoff voraus. Es verbleiben somit 45% der Theorie an abgespaltenem Stickstoff, die sich aus restlichen 90% des eingesetzten Azophosphonsäureesters gebildet haben müssen, d. h. bei der Hauptreaktion wird genau die Hälfte des Azostickstoffs abgespalten.

Das Hauptreaktionsprodukt kann als schwach gefärbte, körnige Masse isoliert werden. Durch Umkristallisieren aus wenig Methanol erhält man farblose Kristalle vom Fp 140–141 °C. Nach der Analyse kommen 2 N auf 2 Phenyl-Kerne gegen 2 N auf 1 Phenyl-Kern im Ausgangsmaterial. Auf zwei Phenyl-Kerne kommt weiter ein Dimethylphosphonsäure-Rest. Da beim Erwärmen mit Säuren quantitativ Benzidin gebildet wird, liegt im Hauptreaktionsprodukt ein N-Phosphonsäure-Derivat des Hydrazobenzols vor:



Die verlustreiche Kristallisation ergibt ca. 35% der Theorie der reinen Verbindung. Aus Gründen, die bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus ersichtlich werden, wurde vermutet, daß neben dem isolierten Produkt, das

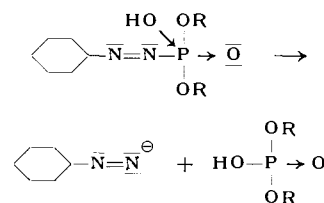


durch Arylierung des Azophosphonsäureesters am kernfernen Stickstoff gebildet worden ist, auch das isomere, durch Arylierung am kern-nahen Stickstoff gebildete, entstanden sein könnte.

Einen ersten Hinweis für die Gegenwart des asymmetrischen Diphenylhydrazins, bzw. seines Phosphonsäure-Derivates ergab die grüne Lösungsfarbe des Rohproduktes in konzentrierter Schwefelsäure, die nach Hydrolyse in ein tiefes Blau überging. Der sichere Nachweis des asymmetrischen Diphenylhydrazins gelang nach einem von G. Dittmar entwickelten papierchromatographischen Trennverfahren.

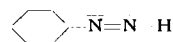
Das Rohprodukt wird mit 5n HCl auf dem Wasserbad hydrolysiert. Nach Abtrennung der Hauptmenge des salzsauren Benzidins wird das Filtrat essigsauer gestellt und mit Benzaldehyd-2,4-disulfosäure versetzt. Das noch vorhandene Benzidin ergibt dabei ein Azomethin, das Diphenylhydrazin ein Hydrazon. Die beiden Verbindungen lassen sich, wie Vergleichspräparate zeigten, mit Natriumcitrat-Ammoniak-Lösung als Fließmittel papierchromatographisch leicht trennen und durch ihre Fluoreszenz sicher identifizieren. Die entstandene Menge des as. Diphenylhydrazin-Derivates ist geringer als die des Hydrazobenzol-Derivates.

Zur Frage des Reaktionsmechanismus kann in erster Phase eine Einlagerung von OH-Anion zum Dezett am Phosphor angenommen werden. Nach Ablösung von 4-bindigem Phosphor würde ein Diazo-Anion verbleiben:



Als Folgereaktion wäre einmal nach Zerfall dieses Diazo-Anions in Stickstoff und Aryl-Anion eine Arylierung unveränderten Azophosphonsäureesters nach ionischem Mechanismus ins Auge zu fassen.

Unter Berücksichtigung der tatsächlich gefundenen Reaktionsprodukte wird jedoch einer anderen Deutung, nach der der weitere Reaktionsablauf über Phenylldiimin



geht, der Vorzug gegeben. Dieses Phenylldiimin wird u. a. als Zwischenstufe bei der Reduktion von Diazoverbindungen mit alkalischer Stannitlösung betrachtet, sein Zerfall über Phenylradikal führt zu Benzol.

Auch im vorliegenden Fall ist anzunehmen, daß Phenylldiimin über Phenyl-Radikal zu einem Teil, nämlich zu 10%, in Benzol übergeht, daß aber der Hauptanteil des Phenyl-Radikals eine Arylierung von noch unverändertem Phosphonsäureester bewirkt, und zwar entweder am kern-nahen oder am kernfernen Stickstoff-Atom. Auch die Entstehung der Nebenprodukte Diphenyl und Azobenzol läßt sich zwanglos auf das Aryldiimin zurückführen.

Eine weitere Stütze für die Annahme eines radikalischen Reaktionsablaufs in der letzten Phase ist darin zu sehen, daß bei der alkalischen Zersetzung des (Benzolazo)-phosphonsäureesters in Gegenwart von Toluol die Bildung von p-Phenyltoluol nachgewiesen werden konnte.

Eingegangen am 7. Januar 1958

[A 850]