

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Als 4. Mitteilung dieser Reihe gilt: L. MERLINI, W. VON PHILIPSBORN & M. VISCONTINI, *Helv.* **46**, 2597 (1963).
- [2] W. VON PHILIPSBORN, H. STIERLIN & W. TRABER, *Helv.* **46**, 2592 (1963).
- [3] S. MATSUURA & T. GOTO, *J. chem. Soc.* **1963**, 1773; **1965**, 623.
- [4] E. L. MACKOR, P. J. SMITH & J. H. VAN DER WAALS, *Trans. Farad. Soc.* **53**, 1309 (1957).
- [5] W. PFLEIDERER, E. LIEDEK, R. LOHRMANN & M. RUKWIED, *Chem. Ber.* **93**, 2015 (1960).
- [6] W. RANDALL & J. D. BALDESCHWIELER, *J. mol. Spectroscopy* **8**, 365 (1962).
- [7] M. VISCONTINI & H. R. WEILENMANN, *Helv.* **41**, 2170 (1958).
- [8] a) A. HOFMANN, W. VON PHILIPSBORN & C. H. EUGSTER, *Helv.* **48**, 1322 (1965); b) R. BARNER, A. BOLLER, J. BORGULYA, E. G. HERZOG, W. VON PHILIPSBORN, C. VON PLANTA, A. FUERST & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 94 (1965).
- [9] J. RANFT & S. DÄHNE, *Helv.* **47**, 1160 (1964).
- [10] M. VISCONTINI, L. MERLINI & W. VON PHILIPSBORN, *Helv.* **46**, 1181 (1963).
- [11] L. F. JOHNSON, *NMR/EPR-Spectroscopy*, VARIAN Technical Information Bulletin III, No. 3, S. 5 (1962).
- [12] D. J. BROWN, G. CHEESEMAN & A. ALBERT, *J. chem. Soc.* **1952**, 4219; D. J. BROWN & N. W. JACOBSEN, *ibid.* **1960**, 4413.
- [13] W. PFLEIDERER, priv. Mitteilung.
- [14] W. PFLEIDERER & L. LOHRMANN, *Chem. Ber.* **94**, 12 (1961).
- [15] W. V. CURRAN & R. B. ANGIER, *J. org. Chemistry* **26**, 2129 (1961).

155. Untersuchungen über den Mechanismus der beiden Azosynthesen von SUCKFÜLL & DITTMER¹⁾

18. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplungsreaktion [1]

von M. Christen, L. Funderburk, E. A. Halevi²⁾, G. E. Lewis³⁾ und Hch. Zollinger

(28. III. 66)

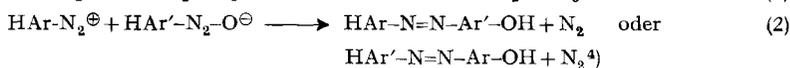
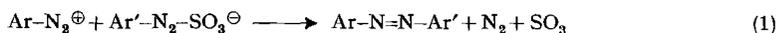
1. Problemstellung. – Basierend auf älteren, nicht systematisch verfolgten Beobachtungen von M. LANGE, H. KRZIKALLA und E. MESSMER haben SUCKFÜLL & DITTMER [2] am I. Internationalen Farbensymposium in Basel 1960 über zwei von ihnen ausgearbeitete Synthesen unsymmetrischer aromatischer Azoverbindungen berichtet. Dabei wird in wässriger Lösung ein Aryldiazonium-Ion bei der ersten Synthese mit einem Aryldiazosulfonat-Ion, bei der zweiten Synthese mit einem Aryldiazotat-Ion umgesetzt. Gemäss den Bruttoreaktionsgleichungen (1) und (2) entsteht dabei unter Freisetzung von einem Mol-Äquivalent Stickstoff eine Diarylazoverbindung bzw. ein *o*-Hydroxyazokörper. Das bei der Diazosulfonat-Methode formal freiwerdende Schwefeltrioxid wird durch das Wasser in Schwefelsäure bzw. Sulfat-Ionen übergeführt, während der Diazotat-Sauerstoff bei der zweiten Synthese offenbar zur Bildung der zur Azobrücke *ortho*-ständigen Hydroxylgruppe dient. Da bei beiden Reaktionen verschiedene Ausgangsprodukte für die zwei Komponenten verwendet werden können, bieten die Synthesen von SUCKFÜLL & DITTMER will-

¹⁾ Zum Teil vorgetragen am Diazo Symposium des College of Technology Leicester, 31. Okt. 1964.

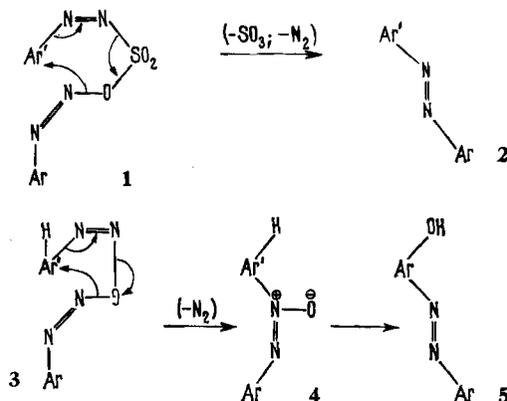
²⁾ Ständige Adresse: Department of Chemistry, Israel Institute of Technology, Haifa.

³⁾ Ständige Adresse: Department of Organic Chemistry, University of Adelaide, South Australia.

kommene Wege zum Aufbau von unsymmetrischen Azoverbindungen, die nach konventionellen Methoden nicht zugänglich sind.



Verschiedene qualitative Beobachtungen führten SUCKFÜLL & DITTMER zur Vermutung, dass das Diazonium-Ion zunächst mit einem Sauerstoffatom des Diazosulfonats bzw. Diazotats eine kovalente Bindung eingeht und dass das so gebildete Additionsprodukt **1** in die Azoverbindung **2**, Stickstoff und SO₃ zerfällt bzw. dass sich **3** in eine Azoxyverbindung **4** umwandelt, die sich dann nach Art einer WALLACH-Reaktion in den Hydroxyazokörper **5** umlagert.



Man erkennt daraus, dass bei beiden Synthesen die beiden Stickstoffatome, welche das Diazonium-Ion in die Reaktion brachte, in die Azoverbindung eingebaut und die Diazoatome der nucleophilen Komponenten als molekularer Stickstoff abgespalten werden.

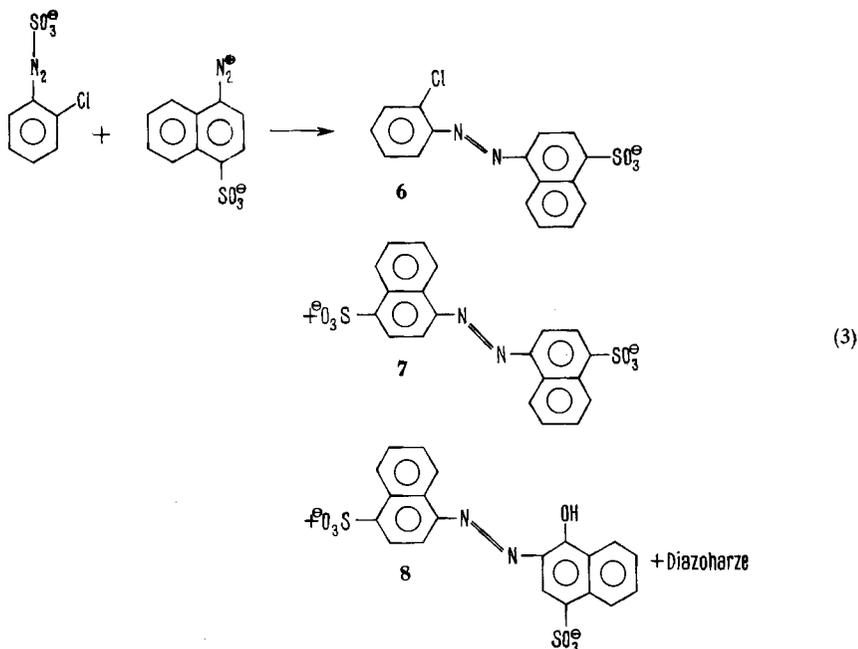
Aus den Bruttogleichungen ergibt sich, dass sich beide Reaktionen für eine mechanistische Untersuchung mit Hilfe von Verbindungen, die mit schwerem Stickstoff markiert sind, eignen.

2. SUCKFÜLL-DITTMER-Synthesen mit ¹⁵N-markierten Diazoverbindungen. – Wir wählten die Umsetzung der Diazoniumverbindung von 1-Naphtylamin-4-sulfosäure mit 2-Chlorphenyl-*syn*-diazosulfonat und diejenige von Naphtyl-1-diazonium-Ion mit 4-Benzoylamino-phenyl-*syn*-diazotat.

Bei der Synthese mit dem Diazosulfonat gemäss (3) erhielten wir neben der gewünschten 1-(2'-Chlorphenyl)-azonaphtalin-4-sulfosäure (**6**) noch die symmetrische 1,1'-Azonaphtalin-4,4'-disulfosäure (**7**) und die 1-Hydroxy-2,1'-azonaphtalin-4,4'-disulfosäure (**8**). Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch.

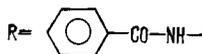
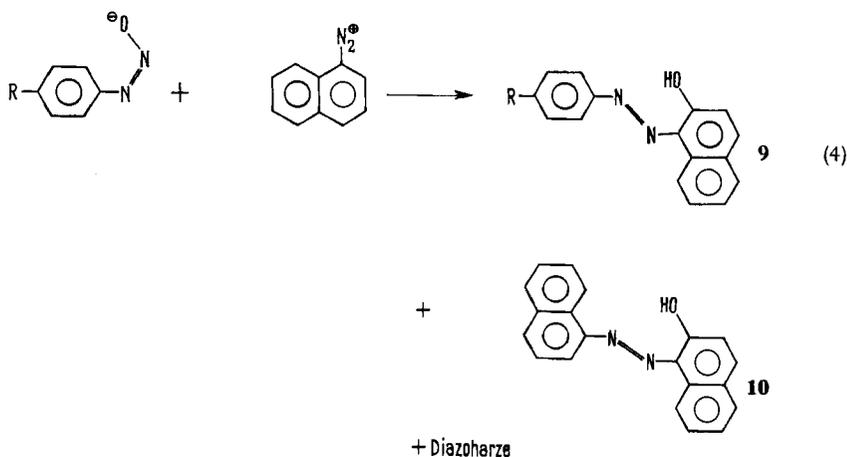
Die Bildung von **7** ist offenbar darauf zurückzuführen, dass im Gemisch der Ausgangsprodukte aus dem Diazonium-Ion der 1-Naphtylamin-4-sulfosäure mit Sulfitionen 4-Sulfonaphtyl-1-diazosulfonat gebildet wird, das mit noch vorhandenem

⁴) Welche der beiden angegebenen Hydroxylverbindungen entsteht, hängt vom Charakter der aromatischen Reste Ar und Ar' ab; vgl. dazu SUCKFÜLL & DITTMER [2].



Diazonium-Ion eine symmetrische SUCKFÜLL-DITMER-Reaktion eingeht. Die Hydroxyazoverbindung **8** entsteht wahrscheinlich – in Analogie zu Erfahrungen von HODGSON [3] – aus 1-Naphthol-4-sulfosäure, die aus dem Diazonium-Ion durch nucleophile aromatische Substitution gebildet wurde.

Die Konstitution der Nebenprodukte **7** und **8** wurde durch reduktiven Abbau von **7** bzw. chromatographischen Vergleich von **8** mit einem in üblicher Weise aus 1-Naphthol-4-sulfosäure durch normale Azokupplung hergestellten Präparat geklärt.



Auch die SUCKFÜLL-DITTMER-Synthese (4) mit Diazotat führte nicht ausschliesslich zum gewünschten 2-Hydroxy-1-(4'-benzoylamino-phenylazo)-naphthalin (9), sondern lieferte noch 2-Hydroxy-1,1'-azonaphthalin (10), das wie bei der Diazosulfonat-Umsetzung vermutlich über eine SUCKFÜLL-DITTMER-Reaktion mit intermediär als Gleichgewichtsform gebildetem Naphthyl-1-syn-diazotat entstanden ist.

Auch hier erfolgten Trennung und Identifizierung der Produkten säulenchromatographisch bzw. durch Vergleich mit authentischen Vergleichspräparaten.

Für die Markierungsversuche wurde jeweils eine der beiden Komponenten bei der Diazosulfonat- und bei der Diazotat-Reaktion mit Hilfe von Natriumnitrit diazotiert, das 15,51 At.-% ^{15}N enthielt.

Die eigentlichen SUCKFÜLL-DITTMER-Reaktionen wurden dazu in üblicher Weise, jedoch in geschlossenen und evakuierten, vorher mit Helium gespülten Apparaturen durchgeführt. Der freigesetzte Stickstoff sowie – nach KJELDAHL-Abbau und NaOBR-Oxydation des gebildeten Ammoniaks – der Stickstoff der isolierten Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch auf ihren Gehalt an ^{15}N analysiert (siehe Tabelle⁵).

Theoretisch würde man bei denjenigen Azoprodukten, die ausser der Azogruppe keinen Stickstoff enthalten, einen ^{15}N -Gehalt von $(15,51 + 0,34)/2 = 7,92$ At.-% erwarten, falls die mit ^{15}N markierte Diazogruppe in das betreffende Endprodukt eingebaut wird. Bei den Verbindungen mit Benzoylamino-Gruppen sollte der ^{15}N -Gehalt $(15,51 + 0,68)/3 = 5,40$ At.-% betragen.

Die am Ende der Tabelle 1 aufgeführte Analyse des Reaktionsproduktes der klassischen Azokupplung von 4-Benzoylamino-phenyl-diazonium-Ion mit β -Naphthol

^{15}N -Analysen der Produkte von SUCKFÜLL-DITTMER-Reaktionen
(NaNO_2 : 15,51 At.-% ^{15}N)

Reaktionskomponenten ^{a)}	Produkt	At.-% $^{15}\text{N}^b)$
$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N}\equiv^{15}\text{N-SO}_3^\ominus + \ominus\text{O}_3\text{S-C}_{10}\text{H}_6\text{-N}_2^\oplus$	N_2	$3,11 \pm 0,02$ (2)
	$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3^\ominus$	$7,92 \pm 0,01$ (2)
	$\ominus\text{O}_3\text{S-C}_{10}\text{H}_6\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3^\ominus$	$0,453 \pm 0,004$ (2)
$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-SO}_3^\ominus + \ominus\text{O}_3\text{S-C}_{10}\text{H}_6\text{-N}\equiv^{15}\text{N}$	N_2	$7,58 \pm 0,04$ (3)
	$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3^\ominus$	$0,369 \pm 0,003$ (2)
	$\ominus\text{O}_3\text{S-C}_{10}\text{H}_6\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3^\ominus$	$7,79 \pm 0,05$ (3)
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}\equiv^{15}\text{N-O}^\ominus + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{-N}_2^\oplus$	N_2	$2,68 \pm 0,09$ (2)
	$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$	$5,17 \pm 0,07$ (3)
	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$	$0,36 \pm 0,001$ (2)
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-O}^\ominus + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{-N}\equiv^{15}\text{N}$	N_2	$6,35 \pm 0,09$ (3)
	$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$	$0,371 \pm 0,004$ (2)
	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$	$7,710 \pm 0,001$ (2)
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}\equiv^{15}\text{N} + \beta\text{-Naphthol}$	$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$	$5,17 \pm 0,01$ (3)

a) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO-NH-}$. Vgl. auch Reaktionsgleichungen (3) und (4).

b) In Klammern: Zahl der Bestimmungen.

⁵) Die Tabelle 1 enthält nur Resultate von Bestimmungen, die 1965 an durch uns abgebauten Proben auf dem Massenspektrometer des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Zürich durchgeführt wurden. In den Jahren 1961–63 wurden eine grössere Zahl von Ammoniak-Oxydationen und ^{15}N -Bestimmungen als Service-Aufträge auswärts ausgeführt. Da jene Resultate nicht reproduzierbar waren und z. T. Verwechslungen vorkamen, sind sie hier nicht berücksichtigt worden. Die 1961 in einer vorläufigen Mitteilung [4] mitgeteilten ersten Analysen sind deshalb nicht richtig.

zeigt, dass unsere Abbau- und Analysenmethode grundsätzlich richtig ist, da sie zu dem nach der Untersuchung von HOLT & BULLOCK [5] zu erwartenden Resultat führt.

Aus den Analysen der Tabelle ziehen wir folgende Schlüsse:

1) Die ^{15}N -Gehalte des abgespaltenen molekularen Stickstoffs erlauben keinen Schluss auf einen einheitlichen Bildungsmechanismus: Molekularer Stickstoff wird nicht nur jeweils in einer einzigen Reaktion, der Bildung von **6** und **9**, sondern auch bei der Entstehung der Nebenprodukte **7**, **8**, **10** und der Diazoharze frei. Die Analysen des freigesetzten Stickstoffes eignen sich deshalb grundsätzlich nicht für mechanistische Schlüsse.

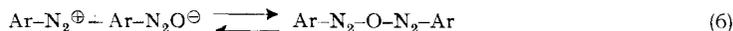
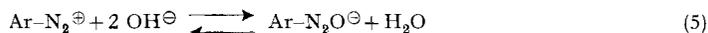
2) Aus dem ^{15}N -Gehalt der Nebenprodukte **7** und **10** ergibt sich, dass vor der zu Haupt- und Nebenprodukten führenden Umsetzung kein Stickstoffaustausch der beiden Reaktionskomponenten erfolgt.

3) Die Analysenresultate der Hauptprodukte zeigen deutlich, dass die ursprünglichen Vermutungen über den Mechanismus der beiden Synthesen von SUCKFÜLL & DITTMER nicht richtig sind: Sowohl bei Synthese mit Diazosulfonat wie auch bei derjenigen mit Diazotat enthalten die Hauptprodukte **6** und **9** recht genau die theoretisch zu erwartende Menge ^{15}N , wenn das Diazosulfonat- bzw. das Diazotat-Ion markiert worden war; in **6** und **9** ist jedoch praktisch nicht mehr ^{15}N vorhanden, als dem natürlichen Vorkommen von ^{15}N entspricht (0,34%), auch wenn das Diazonium-Ion aus ^{15}N -haltigem Nitrit hergestellt worden war. Die Dinaphtylazo-Nebenprodukte **7** bzw. **10** enthalten die zu erwartende Menge ^{15}N , wenn die Naphtalinreaktionskomponente markiert war.

Im folgenden Kapitel zeigen wir, dass diese Markierungsversuche allein jedoch noch nicht gestatten, einen eindeutigen Mechanismus der beiden Synthesen zu postulieren.

3. Strukturelle Untersuchungen über den Ablauf der beiden Azosynthesen.

– Diazonium-Ionen stehen mit *syn*-Diazotaten in einem raschen Säure-Basen-Gleichgewicht (5) [6]. Unter bestimmten Bedingungen bilden sich jedoch, wie bereits BAMBERGER [7] und kürzlich wieder KAUFFMANN und Mitarbeiter [8] zeigten, nach (6) auch Additionsprodukte, die sogenannten Diazoanhydride. Die von SUCKFÜLL & DITTMER vermutete Zwischenstufe **3** ist ebenfalls ein Diazoanhydrid. Es wäre nun denkbar, dass **3** nicht im oben angegebenen Sinne, sondern so weiterreagieren würde, dass das aus dem Diazonium-Ion stammende Stickstoffpaar als N_2 freigesetzt würde. Damit wären die ^{15}N -Gehalte im Einklang.

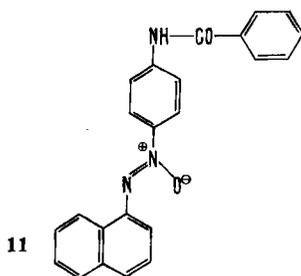


Obschon Diazoanhydride als Nebengleichgewichtsprodukte unter den Bedingungen der SUCKFÜLL-DITTMER-Reaktionen sicher vorhanden sind, sprechen jedoch zwei Argumente gegen ihr Auftreten als Zwischenstufe der eigentlichen Substitutionsreaktion:

Einmal ist kürzlich durch RÜCHARDT *et al.* [9] gezeigt worden, dass Diazoanhydride Zwischenprodukte der GOMBERG-Reaktion sind, bei der sie in der Folge radikalisch zerfallen. Die Anwesenheit einer unpolaren Phase neben dem Wasser bei der GOMBERG-

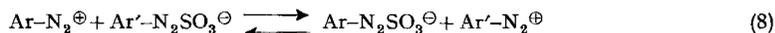
Reaktion kann aber kaum erklären, dass nur in einem Zweiphasensystem, nicht aber in Wasser ein homolytischer Prozess auftritt.

Weiterhin entsteht bei dem von SUCKFÜLL & DITTMER vorgeschlagenen Mechanismus aus dem Diazoanhydrid zunächst eine Azoxyverbindung. Umlagerungen von Azoxy- in *o*-Hydroxyazokörper erfolgen unter den Bedingungen der WALLACH-Reaktion [10], d. h. in hochkonzentrierter Schwefelsäure⁶⁾ oder auch photochemisch [11]. SUCKFÜLL & DITTMER vermuten, dass bei der Azosynthese die Azoxyverbindung auf einem höhern Energieniveau durchlaufen werden könnte. Wir haben festgestellt, dass sich die unsern Reaktionskomponenten eventuell als Zwischenprodukt entsprechende, aber unabhängig davon synthetisierte Azoxyverbindung **11** unter den Reaktionsbedingungen der SUCKFÜLL-DITTMER-Synthese *nicht* in den Hydroxyazokörper **9** umlagern lässt. Photochemisch konnten wir hingegen **9** aus **11** erhalten⁷⁾.



Wir schliessen daraus, dass bei der Azosynthese mit Diazotat jedenfalls keine energetisch stabile Azoxystufe durchlaufen wird.

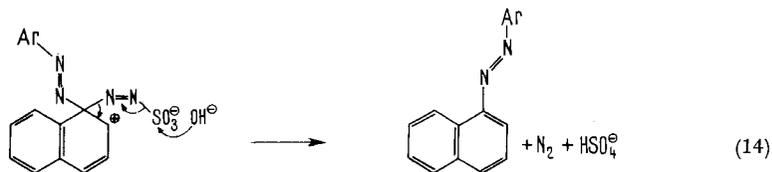
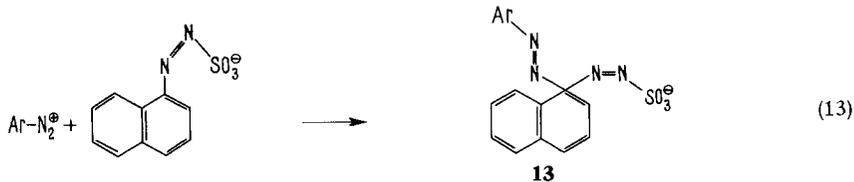
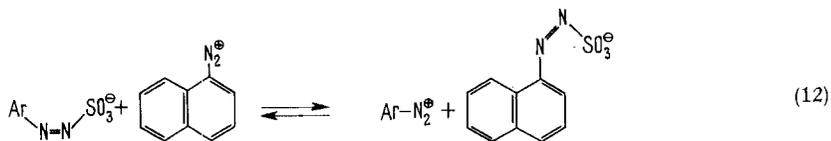
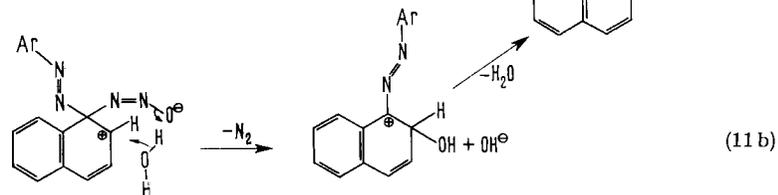
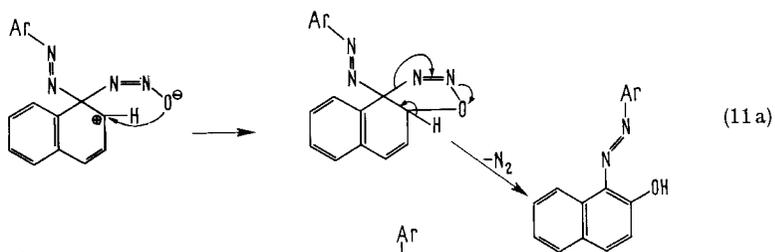
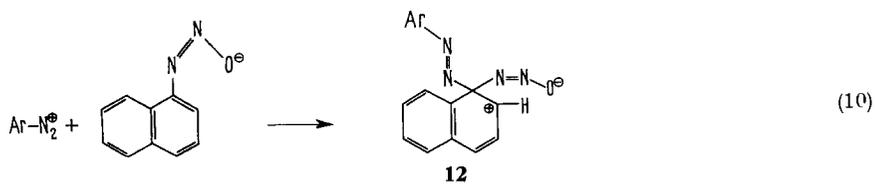
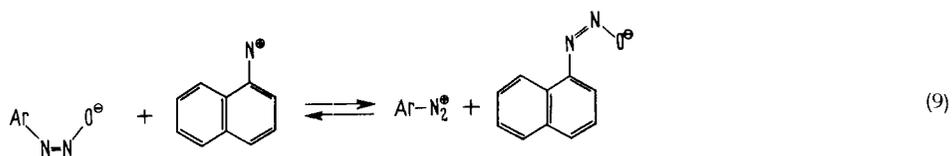
Wegen der sich rasch einstellenden Gleichgewichte zwischen Diazonium-Ion und *syn*-Diazotat wie auch zwischen Diazonium-Ion und *syn*-Diazosulfonat sollte sich ein vorgelegtes Gemisch eines Diazonium-Ions $\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}$ mit einem Diazotat bzw. Diazosulfonat eines andern Aromaten ($\text{Ar}'-\text{N}_2\text{O}^{\ominus}$ bzw. $\text{Ar}'-\text{N}_2-\text{SO}_3^{\ominus}$) gleich verhalten wie das «umgekehrte» Gemisch $\text{Ar}'-\text{N}_2^{\oplus} + \text{Ar}-\text{N}_2\text{O}^{\ominus}$ (7) bzw. $\text{Ar}'-\text{N}_2^{\oplus} + \text{Ar}-\text{N}_2-\text{SO}_3^{\ominus}$ (8). Die experimentelle Erfahrung bestätigt, wie schon SUCKFÜLL & DITTMER zeigten, diesen Schluss.



Obschon auf Grund der Bildungsgleichgewichtskonstanten von Diazotat und Diazolsulfonat Aussagen über die Lage der Gleichgewichte (7) und (8) ohne weiteres möglich sind, lässt sich *a priori* nicht sagen, ob die Paare von Verbindungen im ersten

⁶⁾ Die durch konzentrierte Schwefelsäure katalysierten Umlagerungen (WALLACH-Reaktionen) von Azoxyverbindungen mit freien *p*-Stellungen führen hauptsächlich zu den *p*-Hydroxyazoverbindungen; die entsprechenden *o*-Hydroxyisomeren entstehen jedoch auch als Nebenprodukte [11].

⁷⁾ Wie im experimentellen Teil erläutert, entsteht bei der Synthese von **11** aus der entsprechenden Azoverbindung stets auch das Isomere mit dem Sauerstoffatom am Stickstoff in α -Stellung zum Naphthalinring. Die Tatsache, dass das Produkt beim Belichten die Hydroxyazoverbindung **9** lieferte, beweist das Vorliegen von **11** im Ausgangsprodukt. Bei den lichtkatalysierten Isomerisierungen von Azoxyverbindungen wandert das Sauerstoffatom immer in die *o*-Stellung des nichtbenachbarten Ringes [12].



oder im zweiten Glied der Gleichgewichtsgleichungen (7) und (8) die eigentlichen Reaktionskomponenten darstellen.

Die Beantwortung dieser Frage wäre grundsätzlich mit einer Untersuchung der Reaktionskinetik als Funktion der Beeinflussung von (7) und (8) durch Zusätze von Hydroxyl- bzw. Sulfid-Ionen möglich. Sie ergibt sich jedoch auch aus strukturellen Feststellungen von SUCKFÜLL & DITTMER: Die Azosynthese mit Diazotat gelingt nur, wenn mindestens eine Reaktionskomponente ein Naphtalinderivat ist. Für die Sulfonatreaktion können neben Diazoverbindungen der Naphtalinreihe Benzolderivate mit Elektronendonatoren in *para*-Stellung Anwendung finden.

Zusammen mit der Tatsache, dass keine experimentellen Anhaltspunkte für einen Radikalmechanismus sprechen, ergibt sich daraus, dass die Naphtalin- bzw. die basifizierte Benzolverbindung die nucleophile Komponente ist, dass also in (7) und (8), falls Ar' einen Naphtalinrest darstellt, die auf der *linken* Seite stehenden Partikel bei den Synthesen von SUCKFÜLL & DITTMER miteinander reagieren: Ein Diazonium-Ion greift elektrophil ein Diazosulfonat bzw. Diazotat an.

Aus den Untersuchungen über die HAMMETT'sche σ -Beziehung von substituierten Benzolderivaten ist bekannt, dass der Ersatz eines Benzol- durch einen Naphtalinring die Lage von Säure-Basengleichgewichten an Seitenketten nur wenig beeinflusst: Der σ -Wert von + 0,17 für den β -Naphtylrest lässt erkennen, dass Naphtalinderivate sogar saurer sind als entsprechende Benzolverbindungen. Andererseits weiss man schon lange, dass Naphtalinderivate leichter elektrophil substituiert werden. Die quantitative Auswertung dieser Tatsache durch BROWN *et al.* [12] hat klar gezeigt, dass Naphtalinringe viel bessere nucleophile Reaktionskomponenten als Benzolringe sind.

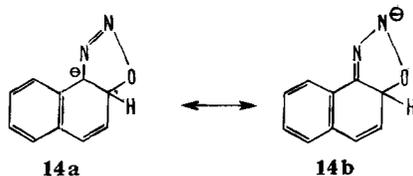
Deshalb glauben wir, dass die Addition von Diazonium-Ionen an das basische Zentrum der Seitenkette von Diazotaten (Gleichung 6) und Diazosulfonaten nicht der erste Schritt der SUCKFÜLL-DITTMER-Synthesen, sondern nur ein Nebengleichgewicht ist. Die eigentliche Substitution hingegen scheint uns durch einen Angriff des Diazonium-Ions an das nucleophile Zentrum des aromatischen Kerns, d.h. an das Kohlenstoffatom, an dem die Diazotat- bzw. Diazosulfonatgruppe sitzt, zu erfolgen.

Für den weiteren Reaktionsverlauf aus den so erhaltenen Additionsprodukten **12** bzw. **13** sind Versuche, eine SUCKFÜLL-DITTMER-Synthese von 4-Benzoylamino-phenyl-*syn*-diazotat mit 2-Methylnaphtyl-1-diazonium-Ion durchzuführen, aufschlussreich: Bei diesem Naphtalinderivat müsste die Hydroxylgruppe in 4-Stellung, d.h. *para*-ständig zur Diazogruppe eingeführt werden. Wir haben jedoch das erwartete 1-(4'-Benzoylamino-phenyl-azo)-2-methyl-4-naphtol nicht gefunden. Die Hydroxylgruppe kann deshalb offenbar nur in *ortho*-, nicht aber in *para*-Stellung eingeführt werden. Dies legt einen cyclischen Mechanismus für die zweite Stufe (11) nahe. Ob dabei der Diazotat-Sauerstoff über einen Oxdiazolring an den aromatischen Kohlenstoff übertragen wird (11a) oder Wasser als Zwischenglied wirkt (11b), kann auf Grund unserer experimentellen Resultate nicht entschieden werden.

Bei der Synthese mit Diazosulfonat erfolgt die Abspaltung von N₂ und SO₃ aus dem Zwischenprodukt **13** sehr wahrscheinlich durch die Anlagerung eines Hydroxyl-Ions an den Schwefel. Dabei wird SO₃ als Hydrogensulfat-Ion freigesetzt (14), was eine bessere Abgangsgruppe als eine SO₃-Molekel sein dürfte.

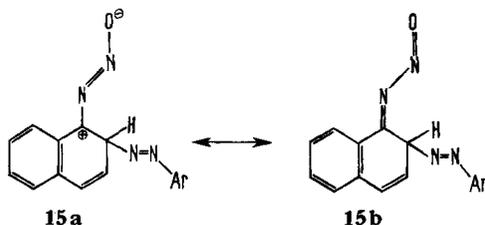
Die Mechanismen (9)–(11) und (12)–(14) stehen mit allen bisherigen experimentellen Befunden in Übereinstimmung. Wir möchten jedoch ausdrücklich darauf hinweisen, dass sie noch nicht eindeutig bewiesen sind. So stehen u. a. folgende Fragen bezüglich dieser Mechanismen noch zur Diskussion:

1) Bei der Diazotat-Reaktion könnte als nucleophile Komponente nicht nur das *syn*-Diazotat, sondern das vielleicht in minimaler Konzentration damit im Gleichgewicht stehende Valenztautomerieprodukt **14** dienen. Dass ein analoges Isomeres auch beim Diazosulfonat eine Rolle spielt, ist sehr unwahrscheinlich.



2) Das Proton in 2-Stellung des Naphthalinrings in den Zwischenprodukten **12** und **13** ist stark acidifiziert. Eine Dissoziation und Bildung eines Carbens als Zwischenstufe wäre denkbar, ist aber bis heute unseres Wissens noch nie in vergleichbaren Fällen beobachtet worden.

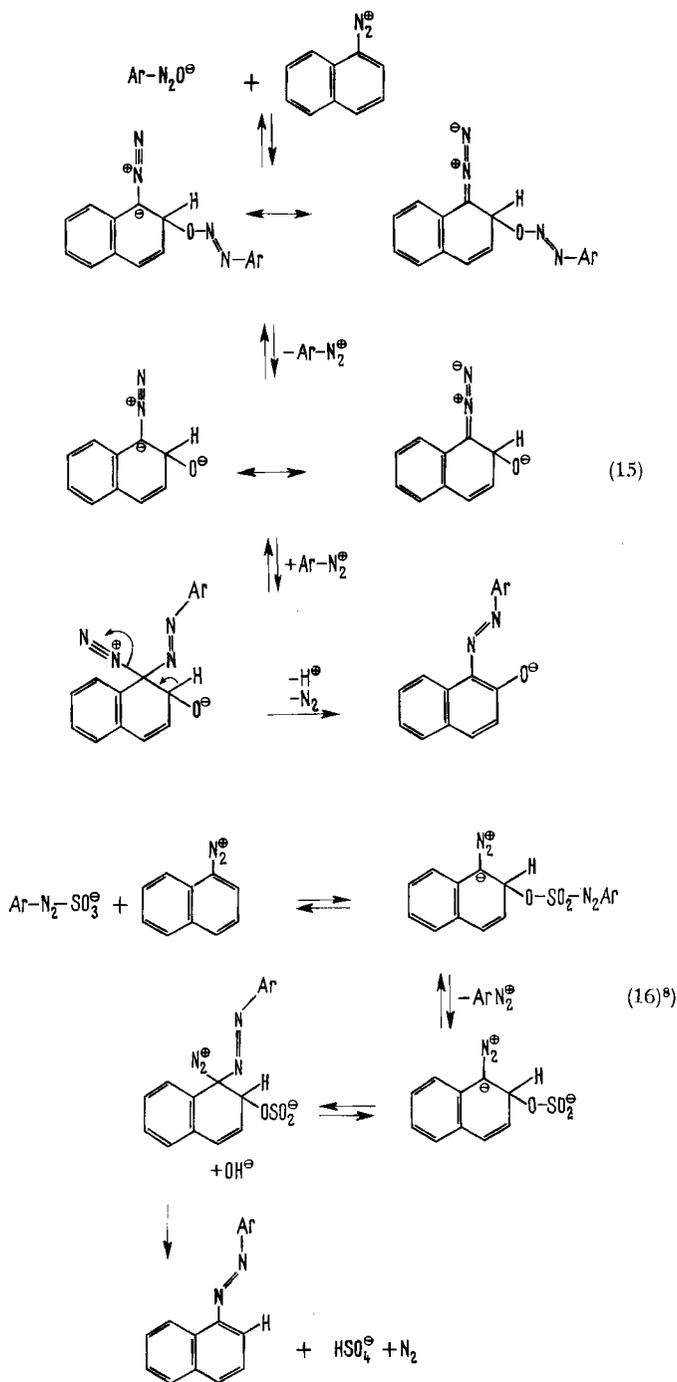
3) Ungewöhnlich an den Mechanismen (9)–(11) und (12)–(14) ist der Angriff des Diazonium-Ions an dem Kohlenstoff, der den Diazotatrest trägt. Eine Addition in 2- oder 4-Stellung würde zu einem stabileren Zwischenprodukt (z. B. **15**) führen. Offenbar ist aber eine Weiterreaktion von **15** unmöglich, so dass seine Bildung einem Nebengleichgewicht entspricht.



Schliesslich möchten wir darauf hinweisen, dass neben diesen Möglichkeiten eines elektrophilen Angriffs des Diazonium-Ions an einem nucleophilen Zentrum der anionischen Reaktionskomponente auch eine nucleophile Addition des Diazotat- bzw. Diazosulfonat-Sauerstoffs an ein Kohlenstoffatom mit δ^+ -Charakter des Diazonium-Ions denkbar ist. Dieser Gedanke, den wir Herrn Doz. Dr. CH. RÜCHARDT (Universität München) verdanken, steht in einer gewissen Analogie zu den Untersuchungen von HUISGEN & KOCH [13] über die Reaktion von Diazonium-Ionen mit Diazoalkanen. Diese Interpretation der beiden SUCKFÜLL-DITTMER-Synthesen ist in den Mechanismen (15) bzw. (16) dargestellt.

Zumindest für die Synthese mit Diazotat ist ein solcher Mechanismus jedoch sehr unwahrscheinlich, da die Reaktion wie erwähnt bei 2-Methyl-1-diazonaphthalin nicht geht. Beim Mechanismus (15) würde man erwarten, dass die Hydroxylgruppe in 4-Stellung eintreten sollte.

Zusammenfassend ergeben deshalb unsere Untersuchungen, dass die Azosynthesen von SUCKFÜLL & DITTMER sehr wahrscheinlich durch Addition eines Diazonium-Ions an das potentiell nucleophile Kohlenstoffatom eines Aromaten eingeleitet werden, an welchem eine Diazotat- bzw. Diazosulfonatgruppe sitzt. Cyclische Mechanismen und solche, bei denen das Diazotat bzw. Diazosulfonat potentiell elektrophile Kohlenstoffatome des Diazonium-Ions angreifen, stehen nicht mit allen experimentellen Befunden in Übereinstimmung.



⁸⁾ Analoge Grenzstrukturen wie bei (15) wurden einfachheitshalber weggelassen.

Herr Dr. F. SUCKFÜLL, FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, beriet uns in grosszügiger Weise bei der Durchführung der beiden Azosynthesen, wozu wir ihm unsern besten Dank aussprechen möchten. Den Herren Prof. Dr. W. KIRMSE (Universität Marburg) und Doz. Dr. CH. RÜCHARDT (Universität München) danken wir für anregende Hinweise und Diskussionen.

Die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte uns der SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN (Projekte Nr. 2200 und 3197).

Experimenteller Teil

1. Ausgangs- und Vergleichsprodukte. — 4-Benzoylaminoanilin-hydrochlorid [14] aus 4-Nitroanilin und Benzoylchlorid mit wässriger Na_2CO_3 -Lösung über 4-Benzoylaminonitrobenzol (umkrist. aus Äthanol, Smp. 200°) und Reduktion mit SnCl_2 in einem 3:5-Gemisch von konz. wässriger HCl und Äthanol (1 Std. Wasserbad), wobei das Hydrochlorid des Amins beim Erkalten ausfällt. Smp. einer in das freie Amin übergeführten Probe: 128°, Lit. 125–128°.

2-Naphtylamin-hydrochlorid: Umkrist. aus Mischung von 50 Vol.-proz. Äthanol: konz. HCl = 10:1.

1-Naphtylamin-4-sulfosäure: 3mal umgefällt aus Sodalösung mit Essigsäure.

2-Chloranilin: Zweimal unter Stickstoff destilliert.

2-Methyl-1-naphtylamin (16): Nach BRINK & SCHREVE [15] durch Nitrierung von 2-Methyl-naphtalin mit 66-proz. HNO_3 bei 40° und Reduktion mit Zinn in Äthanol und wäss. HCl [16]; Extraktion des neutralisierten Niederschlages mit Benzol, Ausfällen des Hydrochlorids aus dem Benzolfiltrat mit HCl-Gas und Umkristallisieren des Hydrochlorids aus wäss. Alkohol.

1-Acetylamino-2-methylnaphtalin (17): 11 g (0,055 Mol) 16 mit 50 ml Acetanhydrid 30 Min. unter Rückfluss kochen. Kalt auf Eis austragen und verrühren, Niederschlag aus Äthanol umkrist.: 10,2 g (0,052 Mol), Smp. 189–190°.

1-Acetylamino-2-methyl-4-nitro-naphtalin (18): 10 g (0,05 Mol) 17 fein mahlen und bei 40° unter gutem Rühren in 30 ml 65-proz. HNO_3 eintragen. Nach 4 Std. auf Eis austragen, verrühren, filtrieren. Aus Äthanol 6,1 g (0,025 Mol) Kristalle, Smp. 240°.

2-Methyl-4-nitro-1-naphtylamin (19): 5 g (0,021 Mol) 18 in 12 ml Äthanol lösen, mit 9 ml konz. wäss. HCl 4 Std. unter Rückfluss sieden, nach 1 Std. im Eisbad filtrieren. 3,7 g (0,018 Mol). Smp. 184–185°.

3-Methyl-1-nitro-naphtalin (20): 0,10 g (0,0005 Mol) 19 in 3,5 ml Äthanol und 0,2 ml konz. H_2SO_4 lösen. Bei 10° 0,2 ml frisch hergestelltes *iso*-Amylnitrit zugeben. Einige Std. im Eisstrank stehenlassen, zentrifugieren, Niederschlag mit Äthanol waschen. Im Stickstoffstrom teilweise trocknen, 1 ml 50-proz. unterphosphorige Säure und einige Kristalle Kupfersulfat zugeben. Gasentwicklung. Nach einer Std. abfiltrieren, mit Wasser waschen, trocknen. 0,025 g (0,00013 Mol). Smp. 49–50°.

3-Methyl-1-naphtylamin-hydrochlorid (21): Reduktion von 0,10 g (0,00054 Mol) 20 in 3 ml Äthanol mit 0,4 g SnCl_2 und 3 ml konz. wäss. HCl (10 Min. Wasserbad). Der nach Köhlen im Eisbad ausgefallene Niederschlag wird aus wäss. Äthanol umkristallisiert. 0,094 g (0,00048 Mol).

3-Methyl-1-naphtol (22): 0,10 g (0,00051 Mol) 21 wird in 10 ml 2N HCl warm gelöst und bei 5° mit 0,036 g NaNO_2 (0,00051 Mol) in 2 ml Wasser diazotiert. Nach 30 Min. wird klärfiltriert und die Diazolösung zu 30 ml siedender 5-proz. H_2SO_4 gegeben. Nach einigen Min. kühlen und rühren, bis das gebildete Naphtol koaguliert. Niederschlag in 10 ml 5-proz. NaOH lösen, mit Blutkohle klärfiltrieren. Beim Neutralisieren des Filtrates mit 1N HCl fällt 22 aus: 0,033 g (0,00021 Mol). Smp. 90–91°.

1-(4'-Benzoylamino-phenylazo)-2-methyl-4-naphtol (23): 0,10 g 4-Benzoylaminoanilin-hydrochlorid (0,0004 Mol) werden warm in 10 ml 2N HCl gelöst. Bei Raumtemperatur werden 0,027 g NaNO_2 (0,0004 Mol) in 2 ml Wasser zugegeben. Nach 30 Min. wird filtriert und die Diazolösung zu einer Lösung von 0,064 g 22 in 20 ml 5-proz. NaOH gegeben. Der gebildete rohe Azofarbstoff wird auf Alox III (neutral, WOELM) chromatographiert. Es wird nacheinander mit Benzol und mit Chloroform eluiert. Die Hauptfraktion wird aus Äthanol umkristallisiert. 0,005 g: Die Tüpfelreaktion mit Sodalösung zeigt, dass es sich um einen *para*- und nicht um einen *ortho*-Hydroxyazofarbstoff handelt.

1-Hydroxy-2,1'-azonaphtalin-4,4'-disulfosäure (18): Diazotierung von 1,4-Naphtylaminsulfosäure und Kupplung mit 1,4-Naphtolsulfosäure in üblicher Weise [17].

2-Hydroxy-1,1'-azonaphthalin (**10**): Nach [18]. Auf Alox chromatographiert. Smp. 228° (Lit.: 229–230°).

1-(4'-Benzoylaminophenylazo)-2-naphthol (**9**): Nach [19]. Auf Alox chromatographiert Smp. 209° (Lit. 211°).

4-(4'-Benzoylaminophenylazo)-1-naphtylamin (**24**): Analog zur Chrysoidin-Darstellung [20]. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol ist für die Gewinnung der reinen Verbindung nötig. Smp. 193–194°.

$C_{23}H_{18}ON_4$	Ber. C 75,39	H 4,95	N 15,29%
	Gef. „ 75,15; 75,41	„ 5,02; 5,13	„ 14,76; 15,32%

1-(4'-Benzoylaminophenylazo)-naphthalin (**25**): Desaminierung von **24** in alkoholischer Schwefelsäure nach NIETZKI & ZEHNTER [21]. Auf Alox chromatographiert und aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch umkristallisiert. Smp. 194°, Ausbeute 70%.

$C_{23}H_{17}ON_3$	Ber. C 78,61	H 4,88	N 11,96%	Gef. C 78,20	H 5,35	N 11,66; 11,77%
--------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	-----------------

1-(4'-Benzoylaminophenylazoxy)-naphthalin (**11**): 0,105 g (0,0003 Mol) **25** in einer Mischung von 10 ml Eisessig und 1 ml 30-proz. H_2O_2 lösen und auf dem Wasserbad erwärmen, bis die ursprünglich orange Farbe in ein schwaches Gelb übergegangen ist. Nach dem Erkalten mit 150 ml Wasser verdünnen und den abfiltrierten Niederschlag mit Benzol extrahieren. Benzollösung mehrmals mit Wasser ausschütteln, über Na_2SO_4 trocknen und durch eine Alox-Kolonnen chromatographieren. Eluieren mit Benzol, eindampfen und aus Ligroin-Benzol umkristallisieren. 0,085 g. Smp. 135–145°.

$C_{23}H_{17}O_2N_3$	Ber. C 75,19	H 4,66	N 11,44%	Gef. C 75,32	H 4,98	N 8,92; 8,85%
----------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	---------------

Die Zweifel an der Konstitution, die sich aus Smp. und N-Analyse ergeben, sind z. T. darauf zurückzuführen, dass neben **11** sehr wahrscheinlich auch die isomere Azoxyverbindung (Sauerstoff am andern Stickstoff gebunden) entsteht. Falsche N-Analysen kommen bei Azokörpern und ihren Derivaten relativ häufig vor. Das Vorhandensein der Azoxyverbindung **11** im obigen Produkt ergibt sich aus Belichtungsversuchen, bei denen 1-(4'-Benzoylaminophenylazo)-2-naphthol (**9**) erhalten wurde: Eine Lösung von 0,03 g Azoxyverbindung in 30 ml Äthanol wird 48 Std. mit einer Hochdruckquecksilberlampe belichtet. Dabei wird die schwach gelbe Lösung allmählich rot. Nach Verdünnen mit 200 ml Wasser und Abfiltrieren wird das Rohprodukt mit 60 ml Benzol extrahiert. Mehrmaliges Waschen der Benzollösung mit Wasser, Trocknen und Chromatographieren. Eine stark adsorbierte Bande lässt sich mit Benzol-Chloroform (5:1) eluieren. Eindampfen und Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin ergibt 0,012 g eines Produktes, das sich auf Grund des Misch-Smp. (209°) und des Farbumschlags in konz. H_2SO_4 als identisch mit **9** erwies.

1,1'-Azoxy-naphthalin: Nach [22]. Smp. 127° (wie Lit.).

2. Durchführung der SUCKFÜLL-DITTMER Synthesen⁹⁾. – *Synthese mit Diazosulfonat*: 12,8 g 2-Chloranilin (0,10 Mol) werden in 200 ml Wasser mit 28 ml HCl (19,5° Bé) versetzt und mit 69 ml 10-proz. $NaNO_2$ -Lösung diazotiert: Man lässt 20 Min. bei 0° und positiver Nitritreaktion stehen. Nach Klären mit wenig Kohle gibt man die wasserhelle Lösung zu einer auf 0° gekühlten und mit 50 g Eis versetzten Lösung von 25,2 g krist. Natriumsulfid und 55 g Natriumacetat (wasserfrei). Eine Min. später wird eine feuchte Paste von 0,10 Mol diazotierter 1,4-Naphtylaminsulfosäure (ca. 48 g) zugegeben (Diazotierung des in 200 ml heissem Wasser gelösten Natriumsalzes der 1,4-Säure nach Zugabe von 28 ml HCl 19,5° Bé mit 69 ml $NaNO_2$ -Lösung bei 20° und Abfiltrieren des Diazoniumzwitterions nach 1 Std.). Unter allmählich stärker werdender Gasentwicklung steigt die Temperatur der Mischung innert 2 Std. von selbst auf ca. 20°. Man rührt und erhitzt innert weitem 2 Std. auf 55°; diese Temperatur wird gehalten, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur filtriert man das orangegelbe Rohprodukt A ab. Der Niederschlag (ca. 55 g) wird mit 300 ml Wasser angeteigt und nach Zusatz von 30 ml 20-proz. Sodalösung 2 Std. verrührt. Nach Abfiltrieren und Trocknen erhält man 17,4–18,6 g (ca. 50% der Theorie) Rohprodukt B, das im Gegensatz zu A nur noch geringe Mengen des Hydroxyazonebenproduktes **8** enthält.

Für die Isolierung der beiden Azoverbindungen **6** und **7** aus B kann man nach zwei Verfahren arbeiten. Wenn die beiden Komponenten nicht quantitativ isoliert werden sollen, extrahiert man B zuerst während 24 Std. mit Eisessig im SOXLETH (Eisessig: B = 100:1). **6** befindet sich dann

⁹⁾ Zum Teil nach Vorschriften von Dr. F. SUCKFÜLL (persönliche Mitteilung).

vorwiegend im Extrakt und **7** bleibt in der Hülse zurück. Die gewünschte Komponente kann darauf auf Alox gereinigt und isoliert werden.

Will man hingegen beide Komponenten rein und praktisch quantitativ isolieren, so verarbeitet man B direkt auf der Alox-Säule. Dazu wird die hundertfache Menge Alox V (15% H₂O) als Chloroformaufschlammung eingefüllt. B wird als möglichst konzentrierte Lösung in Dimethylformamid aufgezogen. Mit CHCl₃ werden zunächst Spuren einer violetten und einer orangen Verbindung unbekannter Konstitution eluiert. Mit CH₃OH/CHCl₃ = 1:1 folgt **6** als orange Zone. Auch **7** (gelb) läuft mit diesem Eluiermittel für etwa 1/5 der Säulenhöhe mit, bleibt dann aber endgültig adsorbiert; es lässt sich nach der Entfernung von **6** mit CH₃OH/H₂O = 1:1 eluieren. Beide Verbindungen laufen als relativ breite, aber papierchromatographisch und elektrophoretisch einheitliche Zonen durch die Säule. Ausbeute fast quantitativ, Verhältnis **6**:**7** = ca. 10:1 (mit Sulfitüberschuss bei der Synthese fast nur **7**).

Identifizierung des Hauptproduktes **6** durch Elementaranalyse und die für Phenylazonaphthaline typische violette Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄.

C ₁₆ H ₁₁ O ₃ N ₂ ClS	Ber. C 52,11	H 2,73	N 7,60	Cl 9,61	S 8,69%
	Gef. ,, 52,6	,, 2,8	,, 7,6	,, 9,7	,, 8,5 %

Die Hydroxyazoverbindung **8** lässt sich durch Eindampfen des Filtrates der Reinigung von Rohprodukt A stark salzhaltig gewinnen und durch Eluieren von einer Alox V-Säule mit Äthanol, Methanol/Äthanol 1:1, Methanol, Methanol/Wasser 9:1 und schliesslich Methanol/Wasser 3:2 nach mehreren Nebenzenen rein isolieren. Überlappend und unmittelbar nach **8** folgt eine braune Zone, so dass die Ausbeute von **8** nicht bestimmt werden konnte.

Synthese mit Diazotat: 21,2 g 4-Benzoylaminoanilin (0,10 Mol) werden mit 28 ml HCl 19,5° Bé und etwas Wasser gut verrieben, mit Wasser auf 600 ml verdünnt und bei 34° mit 23 ml 30-proz. NaNO₂-Lösung diazotiert. Klärfiltrieren nach beendeter Diazotierung und auf 10° kühlen. Unter gutem Rühren werden zuerst 55 ml NaOH-Lösung (40 Vol.-proz.) und dann die auf 0° gekühlte Lösung von 0,10 Mol 1-Diazonaphthalin sofort zugegeben (14,3 g 1-Naphtylamin in 500 ml W. + 28 ml HCl 19,5° Bé bei 0° mit 23 ml NaNO₂ 30-proz., positive Nitritreaktion während ca. 12 Min., nach Kohlezusatz klärfiltriert, Endvolumen ca. 800 ml).

Das Gemisch schäumt stark wegen der Stickstoffentwicklung. Nach ca. 1½ Std. ist die Diazoreaktion verschwunden. Am andern Morgen heizt man zwecks besserer Filtrierbarkeit auf 70°, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute roh 26–27 g (75–80%).

Zur Reinigung wird 1,0 g Rohprodukt mit 5 ml CHCl₃ erwärmt (grösstenteils gelöst). Nach Zugabe von 200 ml Benzol unter Rühren werden ca. 0,2 g Nebenprodukte abfiltriert. Das Filtrat wird auf eine mit Benzol eingeschlammte Alox-Säule (200 g Alox III) gegeben. Benzol eluiert rasch 2-Hydroxy-1,1'-azonaphthalin (**10**, violett). **9** wird mit Benzol/Chloroform 4:1 als rotorange Zone aus der Säule geholt; zurück bleiben dunkelbraune Rückstände.

Ausbeuten: **9** (aus Äthanol): 0,44 g (33%), Smp. 209°; **10** (aus Benzol-Ligroin): 0,12 g (9%), Smp. 227°.

Verwendet man anstelle von 4-Benzoylaminoanilin 1-Naphtylamin, so erhält man nach analoger Reinigung (Alox, Benzol als Eluiermittel) in 35% Ausbeute 2-Hydroxy-1,1'-azonaphthalin. Hingegen konnte aus der Umsetzung von 4-Benzoylaminophenyldiazoniumsalz mit 4-Benzoylaminophenyldiazotat keine Azoverbindung isoliert werden. Chromatographie auf Alox mit Benzol/Chloroform 9:1 lieferte nur Diazoharze.

Während diese Reaktion mit den von SUCKFÜLL & DITTMER mitgeteilten Erfahrungen grundsätzlich übereinstimmt, deuten unsere erfolglosen Versuche, die SUCKFÜLL-DITTMER-Synthese von Phenylidiazotat mit 1-Naphtylidiazoniumsalz durchzuführen, darauf, dass diese Reaktion – zumindest solange sie nicht individuell optimiert wurde – nicht ohne weiteres in allen Fällen zum Erfolg führt.

3. SUCKFÜLL-DITTMER-Synthesen mit ¹⁵N, Abbau und Isotopenanalyse. – Für die ¹⁵N-Markierungsversuche wurden die beiden Synthesen im 0,01 Mol-Maßstab wie oben durchgeführt: Für die Diazotierung der einen Komponente wurde Na[¹⁵N]O₂ des OFFICE NATIONAL DE L'INDUSTRIE DE L'AZOTE in Toulouse (15,51 At.-% ¹⁵N) verwendet.

KJELDAHL-Abbau der isolierten und gereinigten Produkte nach der für Azoverbindungen modifizierten Methode von STEYERMARK *et al.* [23]: 150 mg Azokörper werden mit 3,8 ml 97-proz. Amscisensäure und 1,9 ml HCl 19,5° Bé in einem 100-ml-KJELDAHL-Kolben bis zur Lösung auf 85°

erhitzt. Nach Zugabe von 1,5 g Zinkstaub 5 Min. weiterheizen, dann 0,75 g Eisenpulver beifügen und 2 Min. heizen. Man gibt nun 2,8 ml Äthanol zu und fügt dann nach jeweils 5 Min. Portionen von je 1,9 ml HCl zu und heizt, bis alles Eisen gelöst ist. Man versetzt vorsichtig mit 19 ml konz. H_2SO_4 und treibt den Chlorwasserstoff auf offener Flamme allmählich ab. Nach beendeter HCl-Entwicklung werden 12 g Kaliumsulfat, 0,3 g Mercurioxid und 9,4 ml konz. H_2SO_4 zugegeben. In einer KJELDAHL-Apparatur 4 Std. kochen und in eine KJELDAHL-Destillationsanlage überführen. Nach Zugabe einer Lösung von 50 g Ätznatron und 5 g Natriumthiosulfat in 100 ml Wasser wird das gebildete Ammoniak abgetrieben und in 50 ml 0,1N HCl aufgefangen.

Das Ammoniumchlorid wird mit Natriumhypobromit nach CLUSIUS & PIESBERGEN [24] zu Stickstoff oxydiert. In der von CLUSIUS *et al.* beschriebenen Apparatur wird die Ammoniumchlorid-Lösung mit 5 ml einer Lösung von 25 ml Brom in 1 l 2N NaOH im Vakuum vorschriftsmässig [24] umgesetzt. Falls grössere Mengen von Stickstoff entstehen, kann das Gas in flüssigem Stickstoff mit ca. 50-proz. Ausbeute kondensiert werden. Eine praktisch quantitative Isolierung ist möglich in flüssigem Wasserstoff¹⁰). Die Auffanggefässe werden anschliessend direkt an das Massenspektrometer (Typ ATLAS CH 4; Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich) angeschlossen¹¹).

Zur Isotopenanalyse des bei den SUCKFÜLL-DITTMER-Synthesen entwickelten Stickstoffs wurden die Umsetzungen in einer Schliffapparatur ausgeführt. Sie besteht im wesentlichen aus einem 3-l-Drehhalbsulfierkolben mit Tropftrichter und Gummiballon, dessen Mittelstutzen mit einem 1-l-Rundkolben verbunden ist. Vom Verbindungsrohr zweigt ein Nebenschluss zur Hochvakuumpumpe und zu einer 10 ml-Ampulle ab. Nach Spülen der ganzen Apparatur mit Helium wird der Rundkolben evakuiert, dann wird die Lösung von 1-Diazonaphthalin durch den Tropftrichter in den Sulfierkolben gegeben; das Vakuum im Rundkolben dient zur Erzielung der nötigen Druckdifferenz. Nun wird die Diazolösung von 4-Benzoylamino-anilin und 5,5 ml 40-proz. NaOH in den Tropftrichter gegeben, dort 30 Sek. verrührt und dann in den Sulfierkolben eingesogen. Nach gutem Schütteln alle Hähne zum Sulfierkolben schliessen. Der gebildete Stickstoff füllt den Gummiballon. Nach 2 Std. wird die 10-ml-Ampulle evakuiert und anschliessend mit Gas aus dem Reaktionsgefäss gefüllt. 1–3 weitere Ampullen können anschliessend für zusätzliche Massenanalysen gefüllt werden.

4. Versuche zur Umlagerung von Azoxyverbindungen unter Bedingungen der SUCKFÜLL-DITTMER-Synthese. – a) Zu einer Lösung von 0,015 g Isomerengemisch von 1-(4'-Benzoylamino-phenylazoxy)-naphthalin (**11**) in 3 ml Äthanol wird eine wässrige Lösung (1 ml) von 0,015 g NaCl, 0,004 g NaOH und 0,001 g $NaNO_2$ gegeben. Nach 15 Std. zeigt sich noch keine Farbveränderung; die Lösung wird nun auf dem Wasserbad erhitzt, wobei der Alkohol zum Teil abdampft und sich ein Niederschlag bildet. Nach Verdünnen mit Wasser werden die organischen Verbindungen mit Benzol extrahiert, die Benzollösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf Alox III chromatographiert. Beim Eluieren zeigt sich nur die schwache gelbe Zone der Azoxykörper, nicht jedoch eine für **9** charakteristische rote Zone. Das eingedampfte Eluat ergibt auch nicht die typische violette Färbung von **9** in konz. H_2SO_4 .

b) Eine Lösung von 0,015 g 1,1'-Azoxynaphthalin in 5 ml Äthanol wird in gleicher Weise wie unter a) behandelt. Auch hier wird beim Chromatographieren kein 2-Hydroxy-1,1'-azonaphthalin gefunden. Das eingedampfte Eluat hat einen Smp. von 126° (1,1'-Azoxynaphthalin 127°), ergibt keine Smp.-Depression mit dem Ausgangsprodukt und keine blaue Farbe in konz. H_2SO_4 .

c) Um zu prüfen, ob möglicherweise eines der Ausgangsprodukte der SUCKFÜLL-DITTMER-Synthese (Diazotat oder Diazonium-Ion) die Umlagerung der Azoxyverbindung katalysiert, wird zu einer Lösung von 0,025 g 1,1'-Azoxynaphthalin in 5 ml Äthanol 1 ml einer frisch hergestellten Mischung von 4-Benzoylamino-phenyldiazotat und 4-Benzoylamino-phenyldiazonium-Ion gegeben. Nach Stehen über Nacht wird das Gemisch in gleicher Weise wie oben aufgearbeitet. Alle Nachweisreaktionen für 2-Hydroxy-1,1'-azonaphthalin und 1-(4'-Benzoylamino-phenylazo)-naphthalin sind negativ.

5. Versuche zur Durchführung der SUCKFÜLL-DITTMER-Synthese mit 2-Methyl-1-naphtylamin. – Es wird verfahren wie bei der Umsetzung von 1-Naphtylamin (siehe oben), wobei an Stelle von 1-Naphtylamin-hydrochlorid 1,94 g 2-Methyl-1-naphtylamin-hydrochlorid (**21**) einge-

¹⁰) Apparatur bezogen vom Heliumlaboratorium der ETH (Leitung Prof. Dr. O. L. OLSEN).

¹¹) Wir danken Herrn Dr. U. PIESBERGEN (Universität Zürich) für seine Ratschläge und Mithilfe.

setzt werden. Vor dem Abfiltrieren wird das Reaktionsgemisch sauer gestellt, da die möglicherweise gebildete *p*-Hydroxyazoverbindung alkalisch wasserlöslich sein könnte. 1 g Rohprodukt wird in 18 ml Benzol/Chloroform 2:1 gelöst, klärfiltriert und auf 100 g Alox III (neutral) aufgezogen. Eluiert wird anfänglich mit Benzol und dann mit Benzol/Chloroform 1:1. 6 Fraktionen des Eluates werden anschliessend dünn-schichtchromatographiert (Silicagel, Benzol/Chloroform 4:1), wobei es sich zeigt, dass die 2. und 6. Fraktion rote Zonen enthalten. Um diese Zonen zu isolieren, werden diese Fraktionen nochmals auf Alox chromatographiert. Durch Vergleich mit einer Probe von unabhängig synthetisierten 1-(4'-Benzoyl-aminophenylazo)-2-methyl-4-naphtol (**23**) in Dünnschichtchromatogrammen (Silicagel, Benzol/Chloroform 4:1 und Benzol/Äthanol 9:1) ergibt sich, dass keine dieser beiden Zonen das gesuchte Produkt ist. Im Gegensatz zu **23** bewirkt auch die Zugabe einiger Tropfen von 5-proz. Sodalösung zu einer alkoholischen Lösung der Extrakte dieser Zonen keinen Farbumschlag von gelb nach rot.

SUMMARY

(1) ^{15}N -Tracer techniques have been employed to investigate the reactions of aryldiazonium ions with aryldiazosulphonates and with aryldiazotates (SUCKFÜLL-DITTMER azo syntheses), in which unsymmetrical azo compounds and *o*-hydroxyazo compounds respectively are formed as the main products, with concomitant elimination of molecular nitrogen.

(2) In the reaction between 2-chlorophenyldiazosulphonate ions and the diazonium ions formed from 1-naphthylamine-4-sulphonic acid, and also for the reaction between 4-benzoylaminophenyldiazotate ions and 1-naphthyldiazonium ions, the azo nitrogens of each main product, 1-(2'-chlorophenylazo)-naphthalene and 2-hydroxy-1-(4'-benzoylaminophenylazo)-naphthalene respectively, are derived from the diazo group of the phenyl component, whereas the diazo group of each naphthyldiazonium ion is eliminated as molecular nitrogen.

(3) Structural investigations of the SUCKFÜLL-DITTMER synthesis with diazotates show that an azoxy compound is no probable intermediate and that the reaction takes place only if the *ortho* position with respect to the azo group is free for the introduction of the hydroxyl group. The hydroxyl group cannot be introduced into the *para* position.

(4) The results of isotopic labelling and structural investigations are interpreted in terms of electrophilic substitution mechanisms. Rapid diazonium \rightleftharpoons diazosulphonate and diazonium \rightleftharpoons diazotate equilibrations are assumed to occur initially, whereby the phenyl component in each case is converted predominantly to the diazonium ion; the diazonium ion is then considered to attack the naphthyl component at the carbon bearing the diazosulphonate or diazotate group. Completion of reaction occurs probably, by elimination of sulphur trioxide (as sulphate) and nitrogen in the diazosulphonate reaction, and by migration of the diazotate-oxygen atom to the naphthalene nucleus and elimination of nitrogen in the diazotate reaction.

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 17. Mitteilung: W. KOCH & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **48**, 1791 (1965).
- [2] F. SUCKFÜLL & H. DITTMER, *Chimia* **15**, 137 (1961).
- [3] H. H. HODGSON, *J. chem. Soc.* **1943**, 379.
- [4] O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, *Chimia* **15**, 535 (1961).

- [5] P. F. HOLT & B. I. BULLOCK, *J. chem. Soc.* 1950, 2310.
 [6] J. S. LITTLER, *Trans. Farad. Soc.* 59, 2296 (1963); C. WITTEWITZ & H. ZOLLINGER, *Helv.* 37, 1954 (1954).
 [7] E. BAMBERGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 446 (1896); 53, 2314 (1920).
 [8] T. KAUFFMANN, H. O. FRIESTAD & H. HENKLER, *Liebigs Ann. Chem.* 634, 64 (1960).
 [9] C. RÜCHARDT & B. FREUDENBERG, *Tetrahedron Letters* 1964, 3623.
 [10] P. H. GORE & G. K. HUGHES, *Austral. J. sci. Research A4*, 185 (1951); s. auch: E. BAMBERGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3192 (1900).
 [11] G. M. BADGER & R. G. BUTTERY, *J. chem. Soc.* 1954, 2243.
 [12] L. M. STOCK & H. C. BROWN, *Adv. physical org. Chemistry* 1, 64 (1963), besonders Tab. 6.
 [13] R. HUISGEN & H. J. KOCH, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 200 (1955).
 [14] H. HÜBNER, *Liebigs Ann. Chem.* 208, 295 (1881).
 [15] J. A. BRINK & R. N. SCHREVE, *Ind. Eng. Chemistry* 46, 694 (1954).
 [16] K. FRIES & W. LEHMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54B, 2912 (1921).
 [17] H. E. FIERZ-DAVID & L. BLANGEY, «Grundlegende Operationen der Farbenchemie», 6. Aufl., Wien 1947, S. 250.
 [18] R. MELDOLA & E. S. HANES, *J. chem. Soc.* 65, 837 (1894).
 [19] G. T. MORGAN & F. M. G. MICKLETHWAIT, *J. chem. Soc.* 87, 934 (1905).
 [20] A. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», 3. Aufl., London 1959, S. 623.
 [21] R. NIETZKI & R. ZEHNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 143 (1893).
 [22] G. M. BADGER & G. E. LEWIS, *J. chem. Soc.*, 1953, 2151.
 [23] A. STEYERMARK, «Quantitative Organic Microanalysis», New York 1961; vgl. auch A. STEYERMARK, B. E. MCGEE, S. A. BASS & R. R. KANZ, *Analytical Chemistry* 30, 1561 (1958).
 [24] K. CLUSIUS & U. PIESBERGEN, *Helv.* 43, 1562 (1960).

156. Über die chemische Konstitution der mit Divinylsulfon vernetzten Cellulose

12. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen [1]

von Th. Abend, O. A. Stamm und Hch. Zollinger

(28. III. 66)

1. Problemstellung. – Die Verbesserung des Knitterverhaltens von Baumwollgeweben durch Behandlung mit bestimmten chemischen Verbindungen ist das wichtigste und am meisten bearbeitete Problem der textilchemischen Technologie in den letzten 10 Jahren. Die angestrebte Veränderung der textilmechanischen Eigenschaften kann im gewünschten Umfang nur erreicht werden durch Verwendung von Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche mit Hydroxylgruppen unter Substitution oder Addition reagieren; monofunktionelle Verbindungen haben bestenfalls nur eine ganz geringe Wirkung. Daraus hat man geschlossen, dass bei der Applikation eine Vernetzung der Fadenmolekeln der Cellulose erfolgt. Für weitere Anhaltspunkte, die für eine Vernetzungsreaktion sprechen (z. B. Veränderung des Lösungs- und Quellungsverhaltens, elektronenmikroskopische Beobachtungen über die submikroskopische Struktur der Cellulose usw.) siehe z. B. die zusammenfassenden Darstellungen [2] [3].

Da jedoch Zweifel an dieser noch unbewiesenen Vernetzungstheorie geäußert worden sind (vgl. z. B. [3]), haben wir zur Klärung dieser Frage knitterarm ausgerüstete Cellulosegewebe (Baumwolle und Viscose) durch Abbau der modifizierten