

Chromatography of the crude product on silica gel gave **30** as a glass (837 mg from 837 mg **28**). IR. (CHCl_3): 3400 and 3600 ($-\text{OH}$), and 1040 cm^{-1} ($=\text{N}-\text{OMe}$).

A solution of this diol **30** (417 mg) in dimethylformamide (5 ml) was treated with a mixture of chromium trioxide (500 mg) and sulfuric acid (0.25 ml) in dimethylformamide (5.5 ml). After 2 h at room temperature the mixture was quenched with water and extracted with dichloromethane. Removal of the solvents 'in vacuo' gave the crude diketone **32** (378 mg). IR. (film): 1735 (cyclopentanone), 1705 (methyl ketone), and 1050 cm^{-1} ($=\text{N}-\text{OMe}$).

This material was dissolved in a mixture of methanol (15 ml) and aqueous hydrogen chloride (4N; 7.5 ml) and heated at reflux for 2 h. Isolation of the product with dichloromethane yielded crude **33** as an oil (302 mg). This material was indistinguishable from the pure material by TLC. and IR. analysis. Chromatography on silica gel and recrystallization from hexane-acetone mixtures yielded pure **33** (95 mg), identical with an authentic sample; m.p. 155–157.

We would like to express our gratitude to the staff of our *Physical Chemistry Department* for the numerous spectral and microanalytical determinations required in this work.

BIBLIOGRAPHY

- [1] G. Saucy & R. Borer, *Helv. 54*, 2517 (1971) (Part. III).
- [2] H. Smith *et al.*, *J. chem. Soc.* 1964, 4472.
- [3] G. Saucy, R. Borer & A. Fürst, *Helv. 54*, 2034 (1971) (Part I).
- [4] H. Smith, *Belg. Pat.* 608,370 (1961).
- [5] J. W. Scott & G. Saucy, *J. org. Chemistry*, in press (Part V).
- [6] G. Saucy & R. Borer, *Helv. 54*, 2121 (1971) (Part II).
- [7] M. Rosenberger, D. Andrews, F. DiMaria, A. Duggan & G. Saucy, *Helv. 55* (1972) in press.
- [8] H. Schick, G. Lehmann & G. Hülgetag, *Angew. Chem.* 79, 378 (1967).
- [9] K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones & B. C. L. Weedon, *J. chem. Soc.* 1946, 39.
- [10] I. J. Borowitz, G. J. Williams, L. Gross & R. Rapp, *J. org. Chemistry* 33, 2013 (1968), and refs. cited therein.
- [11] P. Westerhof & E. H. Reerink, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 794 (1960).
- [12] G. Snatzke, *Chem. Ber.* 94, 729 (1961).
- [13] M. Fetizon, V. Balogh & M. Golfier, *J. org. Chemistry* 36, 1339 (1971).
- [14] K. K. Koshoev, S. N. Amanchenko & I. V. Targov, *Khim. Prirodn. Soedin., Akad. Nauk UzSSr*, 180 (1965) [*Chem. Abstr.* 63, 13346 f (1965)]; *cf.* [5].

308. Stereochemie der Ringöffnung der σ -Komplexe von 2-Naphtol-1-sulfonsäure mit Diazoniumsalzen und der anschliessenden Phtalazinbildung: Eine Fragmentierung als Konkurrenzreaktion der Abspaltung der Abgangsgruppe bei der elektrophilen Substitution¹⁾

25. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplung²⁾

von A. P. Jaecklin, P. Skrabal und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(14. X. 71)

Summary. The reaction of 2-naphthol-1-sulfonic acid with diazonium salts was investigated in the pH range 10 to 15. The structures postulated for the reaction products by Rowe *et al.* [3] and by Koller [4] were proved by instrumental analysis. In alkaline solutions, instead of the usual diazode-

¹⁾ Vorträge an der Cork Mechanisms Conference «Structure and Mechanism in Nitrogen Chemistry», Cork (Ireland), 8. April 1971, und an der Herbstversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft, Fribourg, 9. Oktober 1971.

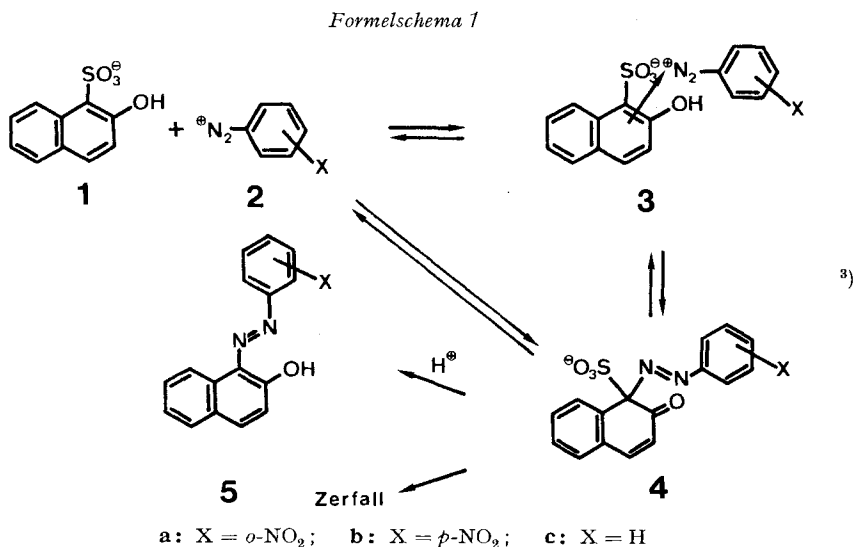
²⁾ 24. Mitteilung: *Penton & Zollinger* [1].

sulfonation reaction, addition of an hydroxyl ion to the σ -complex formed from 2-naphthol-1-sulfonic acid and substituted diazonium salts takes place. The resulting intermediates undergo heterolytic fragmentation leading to substituted *o*-(phenylhydrazono-sulfo-methyl)-cinnamic acids **7**. The kinetic measurements prove that one equivalent of water is added during this fragmentation. **7** is produced by a conrotatory ringopening of the σ -complex. An intramolecular ring closure in the formation of **8** from **7**, results from studies of NMR. spectra, and molecular models show that both exocyclic double bonds in **7** have *cis*-configuration. Kinetic measurements demonstrate that it is the anion **11** which enters the ring closure reaction: After intramolecular nucleophilic attack of the anionic nitrogen upon the double bond of the cinnamic group, a proton is added stereospecifically.

The fragmentation of the σ -complex is a competitive reaction to the release of the electrofugal leaving group in electrophilic aromatic substitution. The fragmentation is dominant in this case because the electrofugal leaving group is not a proton but a SO_3 molecule. The conditions (constitution of reagents, catalysts, etc.) which influence the ratio of the two competitive reactions of cyclohexadienone-type σ -complexes are discussed.

1. Problemstellung. – Es ist bekannt, dass bei elektrophilen aromatischen Substitutionen nicht nur Protonen, sondern auch andere Reste als elektrofuge Abgangsgruppen, z.B. Sulfonsäuregruppen als SO_3 - Molekeln, ausgetauscht werden. Beim Umsatz von 2-Naphtol-1-sulfonsäure (**1**) mit Diazoniumsalzen haben *Bucherer* [2] sowie *Rowe* und Mitarbeiter [3] unter alkalischen Bedingungen einen wesentlich anderen Reaktionsverlauf festgestellt. Wird die Kupplungskomponente **1** in Wasser mit der sauren Lösung der Diazokomponente **2** versetzt, so scheidet sich ein Kristallbrei aus. Diese Produkte konnten von *Koller* [4] und *Fischer* [5] als π -Komplexe **3** identifiziert werden. Auf der Bildung von **3** beruht eine der seit längerer Zeit bekannten Stabilisierungen von Diazoniumsalzen durch Naphtalinsulfonsäuren [6].

Lösen des π -Komplexes **3** in einem basischen Medium ($\text{pH} > 10$) führt zur Umlagerung in den σ -Komplex **4**. Säuert man die Lösung an, so bildet sich in rascher

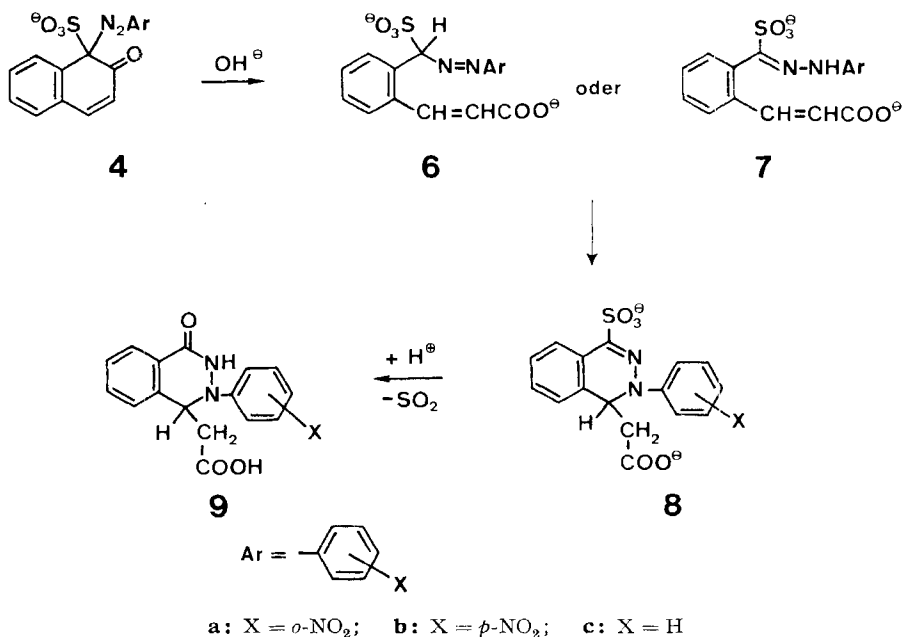


³⁾ In Formelschema 1 ist die Frage, ob der σ -Komplex direkt (mit dem π -Komplex im Seitengleichgewicht) oder über den π -Komplex als Zwischenstufe gebildet wird, bewusst offen gelassen. Vgl. dazu [7].

Reaktion der Azofarbstoff **5**. Lässt man die alkalische Lösung des σ -Komplexes bei Raumtemperatur stehen, so tritt Zerfall ein.

Rowe und Mitarbeiter [3] untersuchten die Zerfallsreaktion des σ -Komplexes unter Verwendung von Diazokomponenten, die vorwiegend Nitrogruppen enthielten. Die Konstitutionen der Zerfallsprodukte wurden durch Synthese von Derivaten und mit Hilfe von Abbaureaktionen untersucht [8]. Die Autoren postulierten einen Reaktionsverlauf (Schema 2), nach dem über Zimtsäure-Zwischenstufen 1-Carboxymethyl-2-aryl-phthalazin-Derivate **8** entstehen.

Formelschema 2

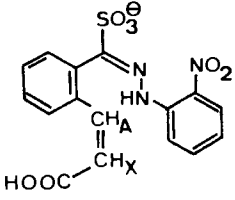
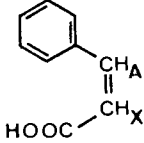
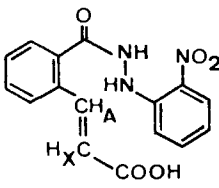
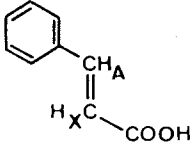


Die Strukturen der Zwischenprodukte **6** und **7** sind hier nach Originalliteratur wiedergegeben, da die Frage der *cis-trans* Isomeren an den exocyclischen Doppelbindungen offen blieb.

Das primäre Ziel der vorliegenden Arbeit ist die instrumentalanalytische Aufklärung der Konstitution *und* Konfiguration der entstehenden Zwischen- und Endprodukte, um dadurch den stereochemischen Ablauf der Ringöffnungs- und der Ringschluss-Reaktion klarzustellen. Aus der Kenntnis von Kinetik und Mechanismus dieser Fragmentierung ziehen wir am Ende dieser Veröffentlichung Schlüsse über die Funktion des Sulfonsäurerestes als potentielle Abgangsgruppe in elektrophilen aromatischen Substitutionen und über die Bedingungen konstitutioneller Art, unter denen die Ringöffnung eines cyclohexadienonartigen σ -Komplexes eine erfolgreiche Konkurrenzreaktion der Abspaltung einer elektrofugen Abgangsgruppe sein kann.

2. Ringöffnung des σ -Komplexes. – 2.1. *Struktur des Zwischenproduktes.* Nach Lösen des π -Komplexes **3b** in einem basischen Medium erkennt man die Bildung eines Zwischenproduktes am Auftreten einer violetten Färbung, die langsam in Gelb übergeht. Aus dieser Lösung wird durch Neutralisieren das Phthalazin-Derivat **8b**

Tabelle 1. Vergleich der NMR.-Daten (in ppm bzw. Hz) von Zimtsäurederivaten

| | <i>cis</i> -Zimtsäurederivate | | | Lösungsmittel |
|---|---------------------------------|--------------|--------------|------------------------------------|
| | δH_A | δH_X | J_{AX} | |
|  7a | 7,12 | 6,08 | 12,5 | D ₂ O |
|  | 7,02 | 5,87 | 12,3 | CDCl ₃ [10] |
| | <i>trans</i> -Zimtsäurederivate | | | |
| | δH_A | δH_X | J_{AX} | |
|  10 | 8,01 | 6,55 | 16,5 | (CD ₃) ₂ SO |
|  | 7,83 7,40 | 6,46 6,48 | 17,0 17,0 | CDCl ₃ [11] NaOD |

isoliert. Geht man nun von diazotiertem *o*-Nitroanilin aus, so ist das Zwischenprodukt genügend stabil und kann durch Ansäuern der basischen Lösung isoliert werden [9]⁴⁾.

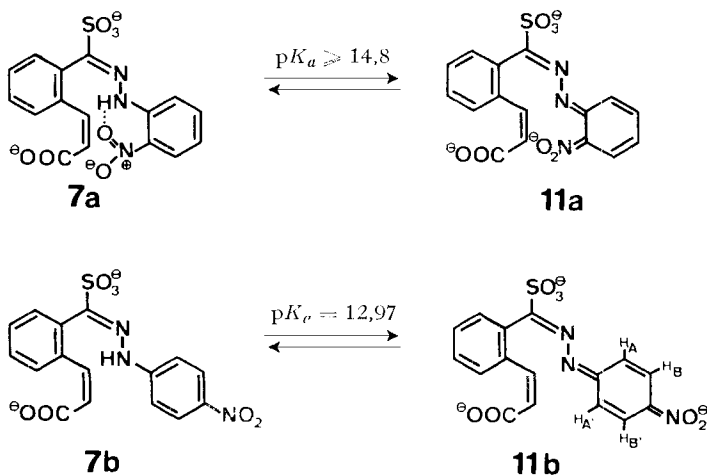
Im Kernresonanzspektrum dieses Zwischenproduktes in D₂O sind neben acht aromatischen Protonen zwei Dublette mit der Kopplungskonstanten $J_{AX} = 12,5$ Hz zu beobachten ($\delta H_A = 7,12$ ppm; $\delta H_X = 6,08$ ppm). NMR.-Spektroskopische Vergleiche mit *cis*- und *trans*-Zimtsäure zeigen, dass es sich um das *cis*-Zimtsäurederivat **7a** handeln muss (Tab. 1). Durch Hydrolyse in Salzsäure bei 100° [9] wird die Sulfo-Gruppe eliminiert. Das Kernresonanzspektrum des Hydrolyseproduktes zeigt für die Signale der Protonen H_A und H_X eine charakteristische Verschiebung zu tieferem

⁴⁾ Einzelne Strukturbeweise bzw. kinetische Messungen sind – je nach Eignung – nur auf eines der verschieden substituierten Derivate beschränkt. Die Schlussfolgerungen bezüglich Strukturen und Mechanismen haben jedoch allgemeine Gültigkeit.

Feld. Aus dem Vergleich mit *trans*-Zimtsäure schliessen wir, dass während der Hydrolyse eine Isomerisierung zum *trans*-Zimtsäurederivat **10** eintritt.

Im Elektronenspektrum zeigt **7a** ein Absorptionsmaximum bei 418 nm. Mit zunehmendem pH nimmt seine Intensität ab, und es entsteht ein neues Maximum bei 600 nm. Im Falle der Verbindung **7b** liegen die Maxima bei 364 nm und 522 nm. Die langwelligen Absorptionen müssen den Anionen **11** der Zwischenprodukte zugeordnet werden. Mit Hilfe der kinetischen Messung der Abnahme der Extinktion bei 600 nm bzw. 522 nm konnten die pK_{NH^-} -Werte $\geq 14,8$ (**7a**) und 12,97 (**7b**) bestimmt werden (Kap. 3). Der um etwa zwei Zehnerpotenzen höhere pK_a -Wert der *o*-substituierten Verbindung beweist eine direkte Wechselwirkung durch eine Wasserstoffbrücke zwischen saurem Wasserstoffatom und Nitrogruppe. Molekelmodelle zeigen, dass diese nur in der Hydrazonform **7**, jedoch nicht in **6** möglich ist. Daraus ergibt sich, dass bei der Ringöffnung der σ -Komplexe – sie ist stöchiometrisch eine Wasseraddition – das Proton an das Stickstoffatom angelagert wird. Wir können demzufolge die zweite, von Rowe in Betracht gezogene Struktur **6** ausschliessen.

Formelschema 3



2.2. *Kinetik der Ringöffnung*. Obschon die zu geringe Stabilität des Zwischenproduktes **7b** dessen Isolierung nicht erlaubt, konnte die Ringöffnungsgeschwindigkeit gemessen werden. Wird der π -Komplex **3b** in einem basischen Puffersystem gelöst, so beobachtet man das allmähliche Auftreten eines Absorptionsmaximums bei 364 nm. Es ist nicht identisch mit dem λ_{max} -Wert von **8b** (408 nm) und muss dem Zwischenprodukt **7b** zugeordnet werden. Die Zunahme dieser Bande entspricht daher der Ringöffnungsgeschwindigkeit. Der kinetische Verlauf der Ringöffnung ist bei konstanter Hydroxylionenkonzentration 1. Ordnung bezüglich **7b**. Die Geschwindigkeitskonstanten k zeigen zudem eine Abhängigkeit 1. Ordnung von der Hydroxylionenkonzentration (Tab. 4, exper. Teil). Die Reaktion zwischen dem σ -Komplex **4b** und OH^\ominus ist daher 2. (Gesamt)-Ordnung.

Die graphische Darstellung (Fig. 1) zeigt jedoch, dass unterhalb pH 11,5 eine Abweichung der linearen Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten

von der Hydroxylionenkonzentration eintritt, was auf eine Reaktion sowohl mit dem Hydroxyl-Ion als auch mit Wasser schliessen lässt. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante k ist daher die Summe der Reaktionsgeschwindigkeit mit OH^\ominus (k_{OH^\ominus}) und H_2O ($k_{\text{H}_2\text{O}}$). Oberhalb $\text{pH} \approx 11,5$ ist $k_{\text{OH}^\ominus}[\text{OH}^\ominus] \gg k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]$, so dass der Wasserterm wie auch die den Reaktionen mit Carbonat- und Phosphat-Ionen entsprechenden Summanden vernachlässigbar klein sind.

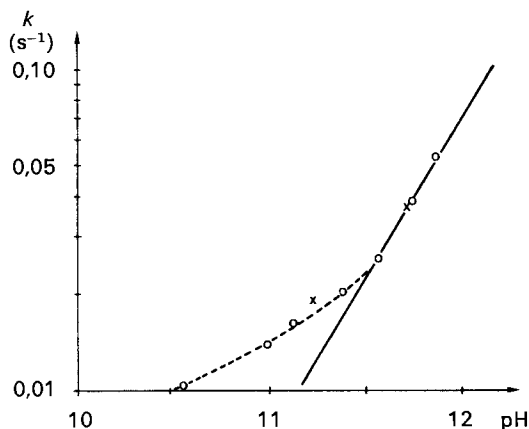


Fig. 1. *pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung von 4b*
(○ = Messungen in Carbonat-, + = in Phosphat-Puffern)

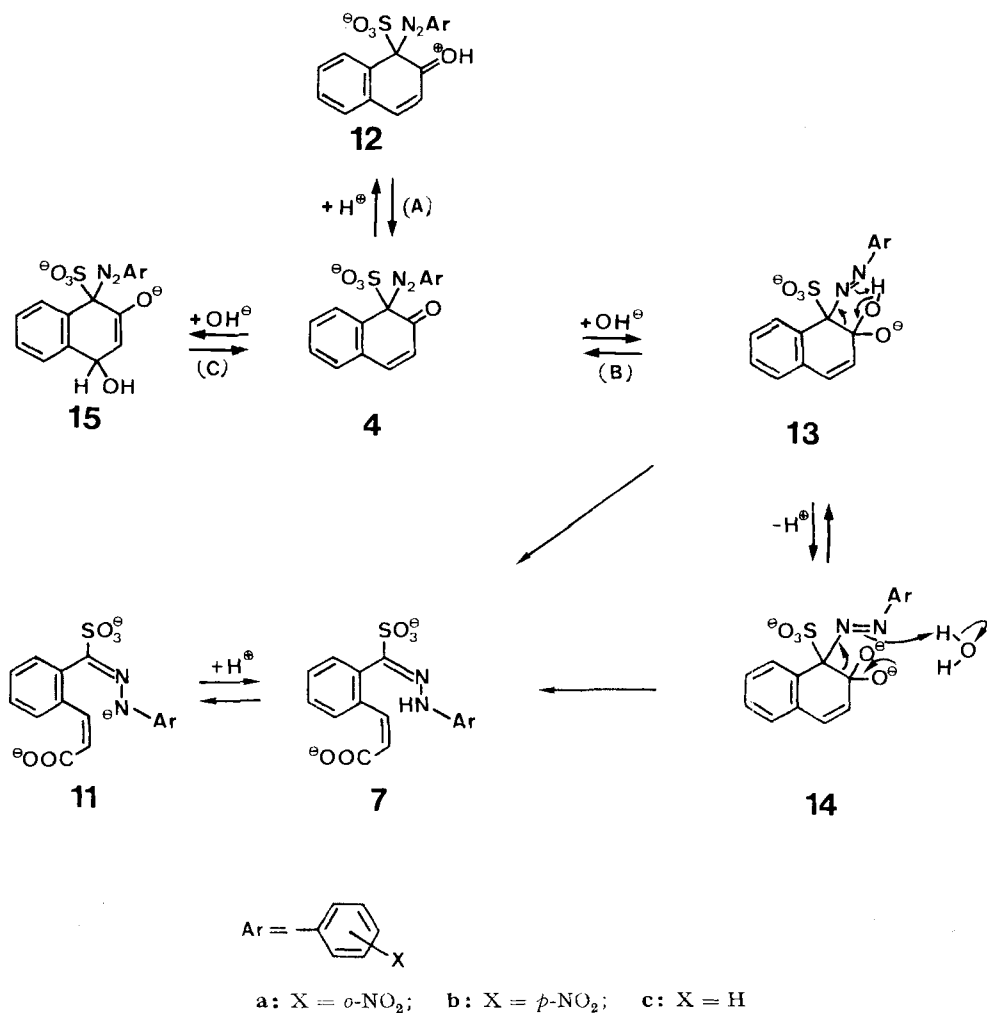
Die Reaktion konnte nur in einem pH-Bereich von 1,5 Einheiten verfolgt werden. Einerseits ist unterhalb $\text{pH} = 10,5$ der π -Komplex ungenügend löslich und andererseits nimmt oberhalb $\text{pH} = 11,9$ die Geschwindigkeit der Ringschlussreaktion (Kap. 3) derart zu, dass die Bildung des Zwischenproduktes **7b** nicht mehr gemessen werden kann.

2.3. *Mechanismus der Ringöffnung.* Die Struktur der Zwischenprodukte **7** und der kinetische Verlauf der Reaktion von **4b** lassen uns auf den Ringöffnungsmechanismus des Schemas 4 schliessen: Reaktionsgeschwindigkeitslimitierend ist die Anlagerung des Hydroxyl-Ions an den Carbonylkohlenstoff des σ -Komplexes **4**, da die Reaktion, wie oben gezeigt, erster Ordnung bezüglich $[\text{OH}^\ominus]$ abläuft (Reaktionsschritt B).

Die eigentliche Ringöffnung ist in einem oder mehreren raschen Folgeschritten denkbar. Da, wie in der Formel des Dianions **13** angegeben, eine Wasserstoffbrücke zwischen der angelagerten Hydroxylgruppe und dem α -ständigen Stickstoff der Phenylazogruppe sterisch möglich ist, erfolgt sie vermutlich in der angegebenen Weise in *einem* Schritt⁵⁾. Dieser bezüglich Aktivierungsentropie sehr günstige Protonübertragungs-Fragmentierungs-Vielzentrenmechanismus ist vermutlich die Ursache dafür, dass die Hydroxylionenaddition an die Carbonylgruppe langsamer ist als die C-C-Bindungsspaltung. Der zweite angegebene Mechanismus, über das dreifache Anion **14**, ist zwar unwahrscheinlicher, lässt sich aber nicht mit Sicherheit ausschliessen.

⁵⁾ Wir verdanken die Anregung zu dieser Deutung Herrn Prof. C. A. Grob, Universität Basel.

Formelschema 4

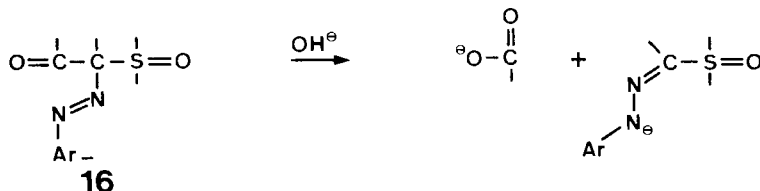


Neben der Reaktion mit einem Hydroxyl-Ion (bzw. Wasser) am Carbenyl-Kohlenstoff ist die Addition eines Hydroxyl-Ions in 4-Stellung in Betracht zu ziehen. Dass es sich dabei nur um ein Nebengleichgewicht (C) handelt und dass die Ringöffnung in der angenommenen Weise erfolgt, ergibt sich aus der folgenden Überlegung: Nach Ringöffnung des β -Additionsproduktes **15** wäre als Zwischenprodukt die β -Hydroxy-hydrozimtsäure zu erwarten, die in alkalischer Lösung instabil ist und unter Wasser-Eliminierung zur *trans*-Zimtsäure führt. Nach den NMR.-spektroskopischen Daten entstehen aber ausschliesslich die *cis*-Zimtsäurederivate **7**; deren Isomerisierung tritt erst bei 100°C ein. Eine Ringöffnung nach (C) kann daher ausgeschlossen werden.

Die Ringöffnung des σ -Komplexes muss deshalb eine iminbildende Fragmentierung [12] des Systems **16** gemäss Schema 5 sein. Wir vermuteten, dass die Phenylazo-gruppe der für die Fragmentierung notwendige Acceptor ist. Es konnte jedoch im voraus nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass während der Fragmentierung

die Sulfogruppe als Acceptor wirkt. In diesem Fall würde erst in einem zweiten Schritt die Ladung auf die Azobrücke übertragen. Die Phenylazogruppe ist allerdings ein viel stärkerer Elektronenacceptor [13] als die Sulfogruppe [14].

Formelschema 5



Dass die Sulfogruppe an der Fragmentierung nicht beteiligt ist, beweist der Vergleich mit der unsubstituierten Arylazoverbindung **4c** [15]. Wird der π -Komplex **3c** in Natronlauge gelöst, so ist bei 354 nm ein Absorptionsmaximum zu beobachten, dessen Extinktion zunimmt. In 3N Natronlauge (pH = 14,48) konnte aus der Zunahme des Maximums eine Geschwindigkeitskonstante $k = 2,27 (\pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ berechnet werden.

Das Kernresonanzspektrum dieser Lösung zeigt nach Ablauf der Reaktion das Proton in *peri*-Stellung zur Sulfogruppe als Dublett bei 8,65 ppm mit einer *ortho*-Kopplung von 8 Hz. Auch alle übrigen 10 Protonen absorbieren im aromatischen Bereich von 7,0 bis 7,6 ppm. Da keine Signale für olefinische oder aliphatische Protonen vorhanden sind, muss das Spektrum dem π -Komplex **3c** zugeordnet werden. Daraus sehen wir, dass das Gleichgewicht zwischen π -Komplex und dem Reaktionsprodukt bei der Reaktion von Diazobenzol **2c** mit 2-Naphtol-1-sulfonsäure (**1**) auf der Seite des π -Komplexes liegt. Die Bildung des geringen Anteils an Produkt genügt jedoch, um die Kinetik der Ringöffnung zu messen.

Da einerseits keine für das Anion des Zwischenproduktes typische, langwellige Absorption und andererseits keine Abnahme des entstehenden Absorptionsmaximums bei 354 nm beobachtet werden kann, schliessen wir, dass die gemessene Kinetik zwar der Bildung des Produktes **8c** entspricht, jedoch die Ringöffnung der geschwindigkeitslimitierende Schritt, und die Ringschlussreaktion **7c** \rightarrow **8c** (Kap. 3) schnell ist. Extrapolieren wir die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k der Ringöffnung des *p*-substituierten σ -Komplexes (Fig. 1) auf pH = 14,5, so zeigt sich, dass der Ersatz eines Protons durch die Nitrogruppe in der Diazokomponente zu einer Beschleunigung der Reaktion um drei Zehnerpotenzen führt.

Die Lage des Gleichgewichtes und der Vergleich der Ringöffnungsgeschwindigkeiten lassen erkennen, dass die heterolytische Fragmentierung mit der Sulfogruppe als Elektronenacceptor vernachlässigt werden kann.

Die Bildung des 1-Arylazo-2-naphtols **5** aus dem σ -Komplex verläuft über das O-Protonierungsprodukt **12**, aus dem SO_3 als elektrofuge Abgangsgruppe abgespalten wird.

3. Kinetik und Mechanismus des Ringschlusses zu den Phtalazinderivaten.

– Die von Rowe *et al.* [3] für das Folgeprodukt von **7** postulierte Konstitution **8** konnte Fischer [5] NMR.-spektroskopisch für **8b**, 1-Carboxymethyl-2-(4'-nitrophenyl)-1,2-dihydro-phtalazin-4-sulfonsäure, bestätigen. Der Vergleich der Elektronen-

spektren von **8** mit den Absorptionsmaxima, die während der Abnahme der langwelligen Absorption der Anionen **11** gebildet werden, zeigen, dass **8** über die deprotonierten Zwischenprodukte entsteht (**8a**: $\lambda_{\max} = 337$ nm; **8b**: $\lambda_{\max} = 408$ nm).

Die Geschwindigkeit des Ringschlusses wurde an der Abnahme der langwelligen Absorption der Anionen **11a** und **11b** gemessen. Die kinetischen Daten zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten im pH-Bereich oberhalb des pK -Wertes konstant sind. Bei tieferem pH-Wert fanden wir eine lineare Abhängigkeit 1. Ordnung von der Hydroxylionenkonzentration. Der Übergang der pH-abhängigen zu konstanten Ringschlussgeschwindigkeiten ergab die pK_a -Werte der Zwischenprodukte **7a** und **7b** (Fig. 2)⁶.

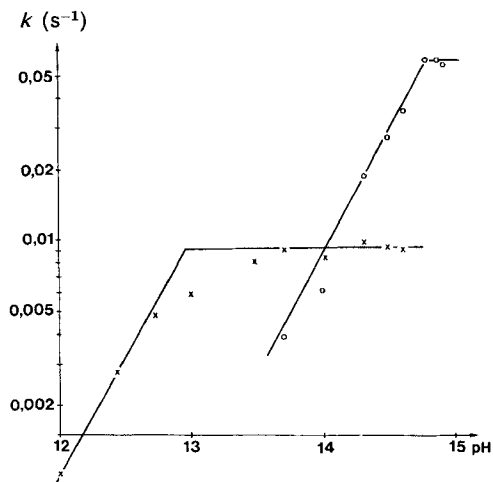
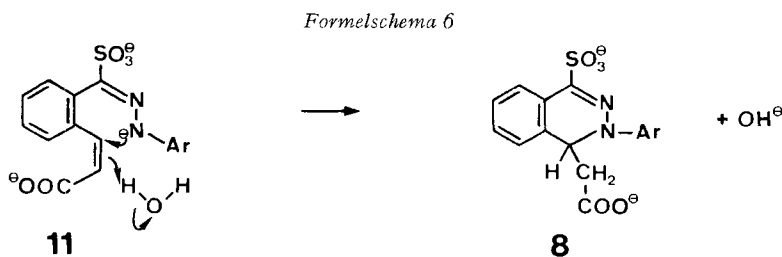


Fig. 2. pH-Abhängigkeit der Ringschlussreaktionen von **7a**(○) und **7b**(+)

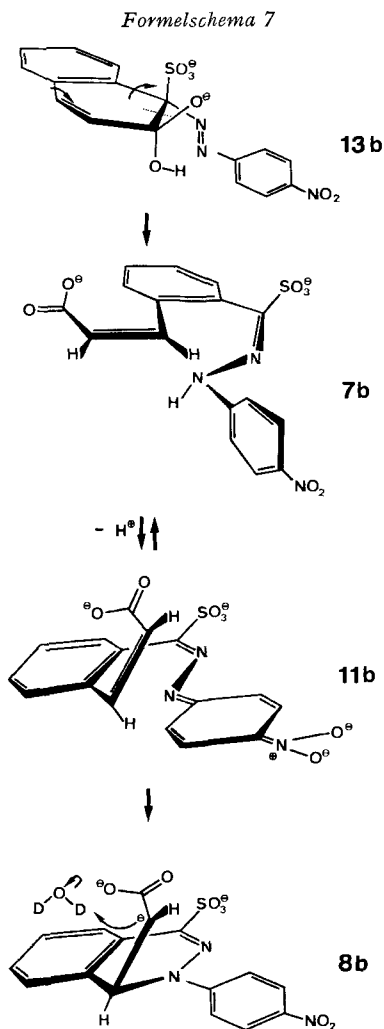
Die Ringschlussreaktion ist daher eine intramolekulare Addition des anionischen Stickstoffs der basischen Gleichgewichtsformen **11** als Nucleophil an ein Olefin, verbunden mit einer Addition eines Protons aus dem Lösungsmittel (H_2O).



⁶) Aus Fig. 2 ergibt sich für **7b** beim pH-Wert, der dem Schnittpunkt der beiden Geraden entspricht ($pH = 12,97 = pK_{NH}$), dass die gemessene Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 0,6 kleiner ist als die «Sättigungsgeschwindigkeit» (= Geschwindigkeit bei $pH > 13,5$). Dies entspricht innerhalb der Fehlergrenze dem zu erwartenden Faktor 0,5. Bei der *o*-Nitroverbindung **7a** dagegen liegt ein Messpunkt direkt im Schnittpunkt und bei $pH \geq 14,8$ konnten nur noch zwei Messungen bei wenig höheren pH-Werten gemacht werden, so dass nicht gesichert ist, ob wirklich bereits von $pH = 14,8$ an die Geschwindigkeit pH-unabhängig ist. Der pK_{NH} -Wert von **7a** ist deshalb nicht = 14,8, sondern $\geq 14,8$.

Im folgenden Kapitel zeigen wir, dass die Addition des Protons stereospezifisch erfolgt.

4. Stereochemie von Fragmentierung und Ringschluss. – Die beiden Reaktionsfolgen sind in Schema 7 an den *p*-substituierten Verbindungen veranschaulicht. Um den stereochemischen Ablauf der Ringöffnungsreaktion diskutieren zu können, ist es erforderlich, die konformativen Voraussetzungen zu kennen, unter denen das Trianion **11** die Recyclisierungsreaktion eingeht.



4.1. Konformation des Anions 11. Im Kernresonanzspektrum des Trianions **11b** in NaOD (s. Tab. 2) findet man die Protonen H_A und H_X als zwei Dublette bei 6,40 und 6,02 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 12,7 Hz. Der Vergleich mit dem Kernresonanzspektrum des *cis*-Zimtsäurederivates **7a** (Tab. 1) zeigt eine Ver-

schiebung des Olefinprotons H_A von 7,12 nach 6,40 ppm. Die Übereinstimmung der Kopplungskonstanten $J_{AX} = 12,7$ Hz mit jenen in *cis*-Zimtsäure und dem *cis*-Zimtsäurederivat **7a** beweist auch für **11** die *cis*-Konfiguration an der Zimtsäure-Doppelbindung. Die Verschiebung von H_A um 0,72 ppm zu höherem Feld ist sowohl auf Lösungsmiteleinflüsse als auch auf eine Konformationsänderung gegenüber der konjugaten Säure zurückzuführen. – Aus der langwelligen Absorption im Elektronenspektrum geht hervor, dass die beiden Arylkerne in Konjugation stehen und daher koplanar angeordnet sind; in Schema 7 ist eine der mesomeren Grenzstrukturen von **11b** dargestellt.

Die Ringschlussreaktion ist nur dann möglich, wenn das Anion **11** – wie **11b** zeigt – die Konfiguration des *syn*-Hydrazons besitzt. Nur in dieser sind die Voraussetzungen für die Recyclisierung, das heisst für einen Angriff des anionischen α -Stickstoffatoms am β -C-Atom des Zimtsäurerestes senkrecht zur Doppelbindungsebene, gegeben. Auf Grund sterischer Hinderung erfordert die Koplanarität der beiden Aromaten im Anion des *syn*-Hydrazons, dass der Zimtsäurerest aus der Ebene des Benzolringes gedreht ist. Damit wird der Einfluss des durch den Ringstrom induzierten sekundären Feldes auf H_A kleiner, und das Proton absorbiert bei höherem Feld. Untersuchungen am Styrol zeigten für einen Torsionswinkel von 90° eine Verschiebung von 0,255 ppm zu höherem Feld [16]. Der andere Teil der Verschiebung des Protons H_A zu höherem Feld muss durch Lösungsmiteleinflüsse (NaOD anstelle von D_2O) erklärt werden.

Diese spektroskopischen Befunde sichern die in Schema 7 dargestellte Konformation der Anionen **11**.

4.2. *Ringöffnung durch Konrotation und Bildung des syn-Hydrazons.* Die eigentliche Fragmentierungsreaktion erfolgt am Additionsprodukt **13**. Kalottenmodelle zeigen, dass die sterisch günstigere Konformation des Sechsrings diejenige ist, in der die Sulfogruppe in pseudo-axialer und die Arylazogruppe in pseudo-äquatorialer Lage stehen. – Im Gegensatz dazu postulierten *Snyckers & Zollinger* [17] für den Ersatz eines Protons in 1-Stellung von 2-Naphtolen durch Diazonium-Ionen, dass im σ -Komplex der Arylazorest in pseudo-axialer Lage steht. Dieser Gegensatz ist auf die wesentlich grössere Raumbeanspruchung der Sulfogruppe im Vergleich zu dem Arylazorest zurückzuführen.

Sterischen Wechselwirkungen zufolge ist – wie Molekelmodelle zeigen – von den gestaffelten Rotameren jene Konformation von **13** bevorzugt, in der C-S-Bindung und N=N-Bindung einen Winkel von 180° einschliessen.

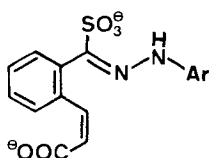


Ebenfalls aus Modellbetrachtungen folgt, dass die sterischen Wechselwirkungen zwischen Carboxylgruppe und Arylazorest bei konrotatorischer Ringöffnung kleiner als bei disrotatorischer sind. Daraus schliessen wir, dass aus obiger Konformation durch

eine konrotatorische^{6a)} Ringöffnung das *syn*-Hydrazon **7b** resultiert. **7** besitzt zwei Doppelbindungen, die an einen Aromaten gebunden sind. Aus sterischen Gründen kann jedoch nur eine der beiden mit dem Aromaten in Konjunktion treten. Die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen in *cis*-Zimtsäure und **7a** (Tab. 1) beweist, dass in **7** Zimtsäurerest und Benzolring koplanar angeordnet sind, die Hydrazongruppe jedoch aus der Ebene gedreht ist. Deprotonierung von **7** und Rotationen um die beiden Einfachbindungen führen zu den Anionen **11**.

Da die sterischen Wechselwirkungen in den *anti*-Hydrazonen **17** kleiner wären als in den *syn*-Hydrazonen **7**, würde man die Bildung der *anti*-Hydrazone erwarten. Einerseits war ein direkter Nachweis der *anti*- oder *syn*-Konfigurationen der Hydrazongruppen nicht möglich; andererseits erfordern jedoch folgende zwei Gründe die Annahme der *syn*-Hydrazon-Bildung:

1. Die Ringschlussreaktion ist – wie oben diskutiert – nur in der *syn*-Konfiguration möglich.
2. Eine Isomerisierung der *anti*- zu den *syn*-Hydrazonen, die beträchtliche Aktivierungsenergien erfordert [18], ist unter den Reaktionsbedingungen der Fragmentierung und Recyclisierung auszuschliessen.

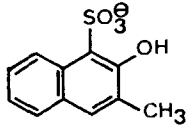
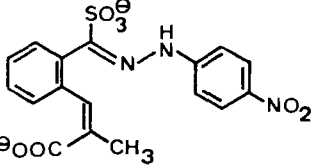
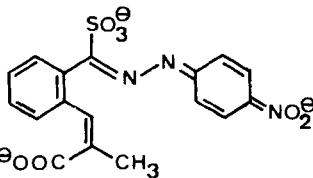
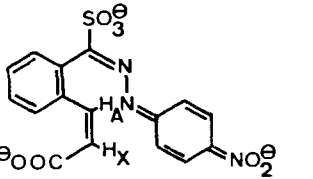
**17**

Einen weiteren Einblick in die sterischen Voraussetzungen für den Reaktionsablauf liefert *3-Methyl-2-naphtol-1-sulfonsäure* (**18**). Wird der π -Komplex aus **18** und dem *p*-Nitrodiazoniumsalz **2b** in Natronlauge gelöst, so entsteht ein Produkt, das durch Ansäuern ausgefällt werden kann. Sein Kernresonanzspektrum zeigt für die Methylgruppe anstelle des Singletts für jene in **18** (Tab. 2) ein Dublett mit der Kopplungskonstanten $J = 1,5$ Hz. Dieser Wert ist typisch für eine Kopplung in dem Olefinsystem $H-C=C-CH_3$. Man beobachtet auch die für Zimtsäuren charakteristische Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Protons H_A : Beim Übergang von CD_3OD zu $NaOD$ wird es um 0,4 ppm zu höherem Feld verschoben.

Das Elektronenspektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei 382 nm, das in alkalischer Lösung in zwei Banden des Anions **20** bei 379 und 518 nm übergeht. Soweit verläuft die Reaktion von *3-Methyl-2-naphtol-1-sulfonsäure* analog zu der von *2-Naphtol-1-sulfonsäure*: Der σ -Komplex aus **18** und dem Diazoniumsalz geht die Ringöffnungsreaktion ein und das resultierende Hydrazon steht im Gleichgewicht mit seinem Anion. Dieses ist jedoch stabil, das heisst, die Ringschlussreaktion bleibt aus. Molekelmodelle liefern die Erklärung dafür: Die Methylgruppe am α -C-Atom der Zimtsäure verhindert durch sterische Wechselwirkung mit der Arylhydrazongruppe den Angriff des Stickstoffatoms auf das β -C-Atom.

^{6a)} Zusatz bei der Korrektur. Im Vortrag in Cork (vgl. Fussnote 1) wurde eine disrotatorische Ringöffnung diskutiert. Nach eingehenden Modellbetrachtungen scheint heute jedoch die konrotatorische Ringöffnung wahrscheinlicher.

Tabelle 2. Kernresonanzdaten (in ppm und Hz) von **11b**, **18**, **19** und **20**

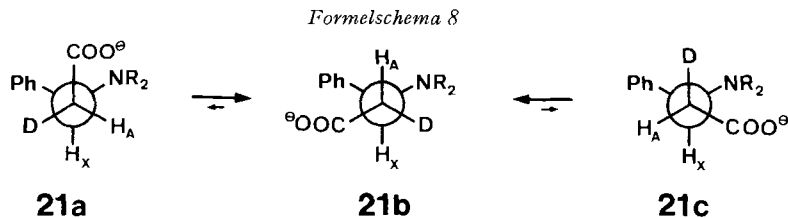
| | δH_A | δH_X | J_{AX} | $\delta\text{-CH}_3$ | $J_{\text{H-C=C-CH}_3}$ | Lsm./Ref. ^{a)} |
|---|--------------|--------------|----------|----------------------|-------------------------|--|
|  | 18 | | | 2,35 | 0 | CD ₃ OD + D ₂ O TMS |
|  | 19 | 6,42 | | 1,87 | 1,5 | CD ₃ OD TMS |
|  | 20 | 6,01 | | 1,85 | 1,5 | NaOD TMS |
|  | 11b | 6,40 | 6,02 | 12,7 | | NaOD TMSext. |

^{a)} TMS = Tetramethylsilan.

Die Konfiguration des Hydrazons könnte auch für **19** nicht direkt bewiesen werden. Da die Ringschlussreaktion jedoch ausbleibt und die *anti*-Hydrazone sterisch weniger gehindert sind, ist anzunehmen, dass **19** und **20** in der *anti*-Konfiguration vorliegen.

4.3. *Protonaddition beim Ringschluss*. Der Ringschluss des Trianions **11** ist eine nucleophile Addition an eine Doppelbindung, die gewöhnlich *trans* oder antarafacial erfolgt [19]. Dass das Proton aus dem Lösungsmittel stereospezifisch an das α -C-Atom der Zimtsäure angelagert wird, zeigt das Protonenresonanzspektrum des aus D₂O erhaltenen Phthalazins **8** (s. Tab. 3).

Die Sicht in der Achse der gebildeten C-C-Einfachbindung führt zu der *Newman*-Projektion **21a**:



Von den drei energetisch nicht äquivalenten Rotationskonformeren **21a**, **b** und **c** [20], die miteinander im Gleichgewicht stehen, ist die Konformation **21b**, wie Kalottenmodelle zeigen, diejenige mit der geringsten sterischen Hinderung. Das Gleichgewicht wird sich somit zugunsten von **21b** verschieben. Der Torsionswinkel $H_A-C-C-H_X$ beträgt in **21b** 180° . Nach der *Karplus*-Beziehung [21] ist im Kernresonanzspektrum eine Kopplungskonstante $J_{AX} \approx 10$ Hz zu erwarten. Der gemessene Wert in **8b** – aus H_2O isoliert – beträgt $9,7$ Hz⁷⁾ (Tab. 3). Bei Addition eines Deuterium-Ions aus D_2O erhält man anstelle des *ABX*-Spektrums ein *AX*-Spektrum mit $J_{AX} = 9,0$ Hz. Die gute Übereinstimmung der beiden Konstanten bestätigt die stereospezifische, antarafaciale Addition und die Isomerisierung von **21a** zu **21b**. Andernfalls müsste eine Kopplungskonstante $J \ll 9$ Hz gefunden werden.

Tabelle 3. Kernresonanzdaten (in ppm und Hz) der aliphatischen Protonen in **8b** (100 MHz, D_2O /Tetramethylsilan ext.)

| Ringschluss in | δH_A | δH_B | δH_X | J_{AX} | J_{BX} | J_{AB} |
|----------------|--------------------|--------------|--------------|----------|----------|----------|
| D_2O | 2,43 | – | 5,73 | 9,0 | – | – |
| H_2O | 2,64 ^{a)} | 2,79 | 5,96 | 9,7 | 4,4 | –13,2 |

^{a)} Vgl. Fussnote 7.

5. Hydrolyse des Phtalazinderivates 8. – An anderer Stelle [23] wird die Hydroxydesulfonierung von **8** zu Phtalazonderivaten **9** diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass die instrumentalanalytischen Daten mit Struktur **9**, nicht aber mit derjenigen von 1-Aryl-5-(2'-carboxyphenyl)-3-pyrazolidinonen, die *Fischer* [5] in Betracht zog, in Einklang stehen.

6. Die Fragmentierung als Konkurrenzreaktion der Aromatisierung cyclohexadienonartiger σ -Komplexe elektrophiler Substitutionen. – Die von *Rowe et al.* [3] entdeckte Fragmentierung der 1,2-C-C-Bindung von 2-Naphtol-1-sulfonsäure mit Hilfe von Aryldiazonium-Ionen ist deshalb von grundsätzlichem mechanistischem Interesse, weil sie – wie die vorliegende Untersuchung beweist – eine Konkurrenzreaktion der Abspaltung einer elektrofugen Abgangsgruppe aus dem σ -Komplex elektrophiler aromatischer Substitutionen ist.

Bei den vorliegenden Reaktionen der 2-Naphtol-1-sulfonsäure mit Aryldiazonium-Ionen ist bei $pH > 10$ die Fragmentierung, bei $pH < 7$ die (normale) Azokupplung die erfolgreiche Konkurrenzreaktion.

In Anbetracht der enormen Zahl bekannter elektrophiler aromatischer Substitutionen im allgemeinen, von Azokupplungen im besonderen, und der erheblichen Zahl von elektrophilen Substitutionen, bei denen Sulfosäuregruppen als elektrofuge Abgangsgruppen in Form von SO_3 -Molekeln wirken, ist es verwunderlich, dass die *Rowe*'sche Fragmentierung bis jetzt so wenig beobachtet wurde.

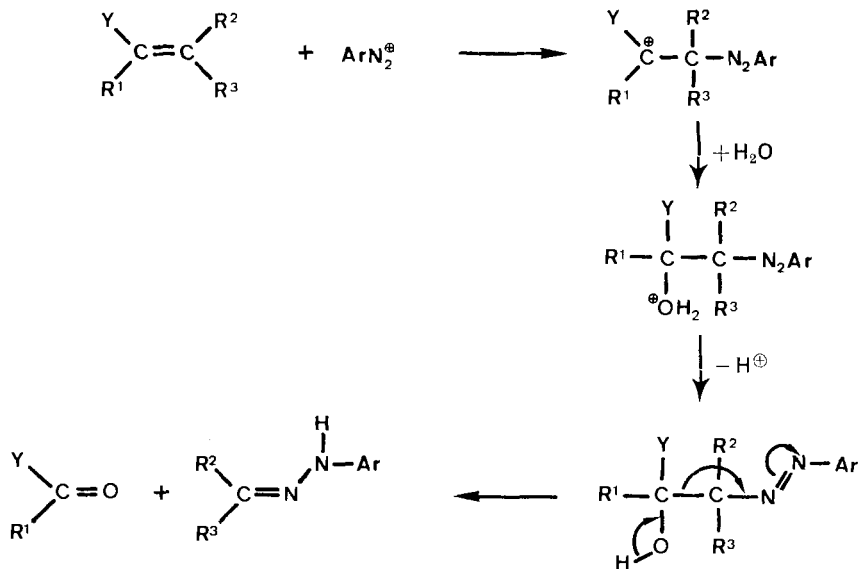
So verlaufen z. B. Umsetzungen von 2-Naphtylamin-1-sulfonsäure mit Aryldiazonium-Ionen «normal», d. h. sie geben 1-Arylazo-2-naphtylamine – eine Reaktion, die in letzter Zeit eine grosse

⁷⁾ Das *ABX*-Spektrum von **8b** (Tab. 3) wurde mit Hilfe umgearbeiteter LAOCOON-Programme der University of Oregon nachgerechnet [22].

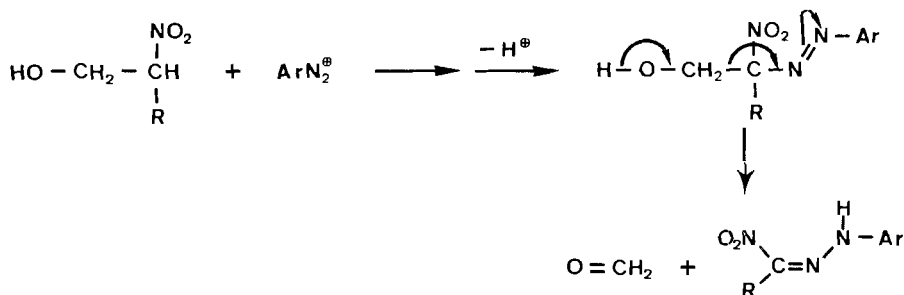
technische Bedeutung erlangte, da es mit ihrer Hilfe möglich ist, solche Farbstoffe unter Umgehen der Verwendung des stark carcinogenen 2-Naphtylamins herzustellen.

Aus der Literatur sind zwar Reaktionen von Äthylenderivaten [24] und von α -Nitroalkoholen [25] mit Aryldiazonium-Ionen bekannt, die ebenfalls zu C=C- bzw. C–C-Fragmentierungen führen. Die Formelschemata 9 bzw. 10 lassen die Analogie zur *Rowe*'schen Fragmentierung erkennen.

Formelschema 9

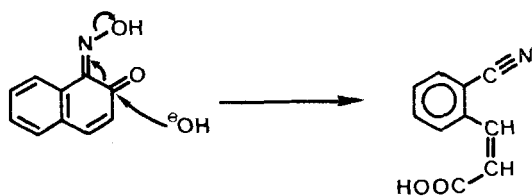


Formelschema 10



Der Verlauf der Ketoximfragmentierung [26] erfolgt, wie wir bereits an anderer Stelle darlegten [27], analog zu derjenigen von *Rowe* (Schema 11):

Formelschema 11



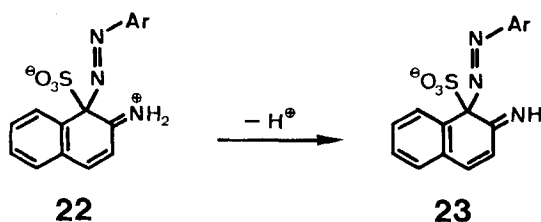
An Aromaten sind unseres Wissens jedoch bis jetzt keine analogen Fragmentierungen bekannt. Um potentielle präparative Erweiterungen der *Rowe*'schen Fragmentierung studieren zu können, ist es deshalb nötig, die strukturellen Voraussetzungen zu erkennen, die diese Folgereaktion der Bildung von σ -Komplexen gegenüber der Aromatisierung begünstigen:

1. Die Fragmentierung ist basenkatalysiert. Dies ist für die Aromatisierung nur der Fall, sofern ein Proton als elektrofuge Abgangsgruppe dient: Die Protonübertragung einer elektrophilen aromatischen Substitution ist eine S_N2 -Reaktion am Proton [28], mit dem Protonacceptor als nucleophilem Reagens. Eine Erhöhung der Basenkonzentration, insbesondere der Hydroxylionen-Konzentration, beschleunigt deshalb Fragmentierung *und* Protonübertragung des σ -Komplexes. Das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis Fragmentierung: Deprotonierung lässt sich deshalb für σ -Komplexe mit einem Proton am sp^3 -Kohlenstoffatom nicht durch pH-Erhöhung zu Gunsten der Fragmentierung verschieben. Analog zur säurekatalysierten Enolisierung von Ketonen kann jedoch die Aromatisierung bei der hier untersuchten Reaktion von σ -Komplexen mit einer SO_3H -Gruppe am sp^3 -Kohlenstoffatom wie auch in anderen Fällen, z.B. der Bromierung von 2,6-Di-*(t*-butyl)-phenol [29], durch Säure begünstigt werden.

Im Gegensatz zur Deprotonierung ist jedoch die Abspaltung der Sulfosäuregruppe als SO_3 -Molekel eine monomolekulare (S_N1 -artige) Reaktion; sie ist nicht basenkatalysiert. Beim σ -Komplex **4** begünstigt deshalb die pH-Erhöhung *nur* die Fragmentierung.

2. Auf Grund des soeben Gesagten würde man auch bei der Reaktion von 2-Naphtylamin-1-sulfonsäure mit Aryldiazonium-Ionen vor allem im alkalischen Gebiet eine Fragmentierung erwarten. Hier erfolgt jedoch, wie oben erwähnt, eine Diazodesulfonierung, d.h. eine Aromatisierung, zumindest unter den bis jetzt studierten Bedingungen. Wir vermuten, dass der hier primär entstehende zwitterionische σ -Komplex **22** am Stickstoff deprotoniert wird (Schema 12). Der Imin-Kohlenstoff des sekundären σ -Komplexes **23** ist jedoch weniger elektrophil als der Carbonylkohlenstoff in **4**: Eine Fragmentierung wäre erst bei so hohen pH-Werten (> 15) zu erwarten, bei denen das vorgelagerte Diazonium-Diazotat-Gleichgewicht [30] so ungünstig liegt, dass die Bildung des σ -Komplexes praktisch verunmöglicht wird.

Formelschema 12



3. Aus den obigen Überlegungen ergibt sich einerseits, dass Fragmentierungen von der Art der *Rowe*'schen Reaktion bei Phenolen (Naphtolen) zu erwarten sind, die am nucleophilen Ringkohlenstoff keinen Wasserstoff oder keine andere, über eine S_N2 -artige Reaktion abspaltbare Gruppe, jedoch einen elektronenanziehenden, stark gebundenen Rest tragen. Andererseits muss das elektrophile Reagens nach seiner Bin-

dung an das Substrat einen -M-Effekt besitzen (*Friedel-Crafts*-Alkylierungen z.B. sind deshalb ausgeschlossen); zudem muss es in Gegenwart von Basen beständig sein, womit die meisten Nitrierreagentien, insbesondere das Nitronium-Ion, ausgeschlossen sind.

Der *Robert Gnehm-Stiftung* der ETH danken wir für einen Beitrag zur Anschaffung eines UV.-Spektrophotometers, das u. a. für diese Arbeit verwendet wurde; die Schlussfolgerungen dieser Untersuchung basieren auf Resultaten, die im Rahmen des Forschungsprojektes Nr. 2.24569 des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften* erzielt werden konnten.

7. Experimentelles. – 7.1. *Ausgangsprodukte.* – 2-Naphtol-1-sulfonsäure (**1**) und 3-Methyl-2-naphtol-1-sulfonsäure (**19**): Die Sulfonsäuren wurden aus 2-Naphtol (*Merck AG*, Darmstadt) und 3-Methyl-2-naphtol [31] mit Chlorsulfonsäure nach *Schauder* [32] hergestellt. Smp. von **19**: 245° (Zers.).

Diazoniumsalze 2: Die Anilinderivate wurden analysenrein bezogen (*Fluka AG*, Buchs) und wie üblich diazotiert [33].

π -Komplexe 3: Äquimolare Mengen Diazolösung wurden mit 2-Naphtol-1-sulfonsäure in Wasser versetzt und der orange-rote Kristallbrei abgesaugt [2] [3]. Die π -Komplexe sind in feuchtem Zustand längere Zeit haltbar.

o-(2'-Nitrophenylhydrazono-sulfo-methyl)-zimtsäure (**7a**), Natriumsalz (vgl. auch [9]): Eine Aufschlämmung des π -Komplexes aus 14 g (53 mMol) 2-Naphtol-1-sulfonsäure und 8 g (57 mMol) diazotiertem *o*-Nitroanilin in 100 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 16 g Soda in 60 ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich die farblosen Kristalle des σ -Komplexes aus; zu dieser Suspension wurde eine Lösung von 16 g Natriumhydroxid in 65 ml Wasser gegeben; nach 1 Min. wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, dann mit Soda wieder alkalisch gestellt. Die Lösung wurde mit Aktivkohle erhitzt, über Celite filtriert und das Filtrat nach dem Abkühlen mit Salzsäure auf pH = 6 angesäuert, wobei 9 g des Natriumsalzes von **7a** ausgefällt wurden. Umkristallisieren aus Äthanol gab das Produkt mit einem Zersetzungspunkt von 208°; Ausbeute 40%.

| | | | | |
|-------------------------|---------------|---------|---------|----------|
| $C_{16}H_{12}N_3O_7SNa$ | Ber. C 44,09 | H 3,13 | N 9,40 | S 7,53% |
| (413,34) | Gef. ,, 44,75 | ,, 2,82 | ,, 9,79 | ,, 7,47% |

1-Carboxymethyl-2-(4'-nitrophenyl)-1,2-dihydro-phthalazin-4-sulfonsäure (**8b**), Kaliumsalz: Nach den Vorschriften von *Rowe et al.* [3] und *Fischer* [5].

o-[3-(2'-Nitrophenyl)-carbazoyl]-zimtsäure (**10**) (vgl. auch [9]): In eine kochende Lösung von 2 g (4,6 mMol) des Natriumsalzes von **7a** in 50 ml Wasser wurden langsam 2 ml konz. Salzsäure getropft. Dann wurde weitergekocht, bis die Entwicklung von Schwefeldioxid beendet war (3 Std.). Beim Abkühlen schied sich 0,9 g der Säure als kristalline Masse aus (Rohausbeute 60%). Umkristallisieren aus Eisessig ergab **10**, Smp. 254°.

o-(4'-Nitrophenylhydrazono-sulfo-methyl)-zimtsäure, Anion **11b**: 100 mg des feuchten Kristallbreis des π -Komplexes aus 2-Naphtol-1-sulfonsäure und diazotiertem *p*-Nitroanilin wurden zweimal in D_2O aufgeschlämmt und abgesaugt, um möglichst alles undeuterte Lösungsmittel zu verdrängen. Der so behandelte Kristallbrei wurde in einer Glasfritte G 4 mit 0,7 ml 2N NaOD versetzt. Nach 30 s wurde die violette Lösung in ein NMR.-Röhrchen gesaugt und unmittelbar das Kernresonanzspektrum aufgenommen (Tab. 3). Nach 30 Min. wurde die Aufnahme wiederholt und dabei gefunden, dass die 1-Carboxymonodeuteriomethyl-2-(4'-nitrophenyl)-1,2-dihydro-phthalazin-4-sulfonsäure (**8b**) entstanden war (Tab. 2).

o-(4'-Nitrophenylhydrazono-sulfo-methyl)- α -methyl-zimtsäure (**19**): 0,87 g (3,2 mMol) 3-Methyl-2-naphtol-1-sulfonsäure wurde mit der Diazolösung aus 0,48 g (3,4 mMol) *p*-Nitroanilin versetzt und der entstandene Kristallbrei abgesaugt. Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren von **20** wurde das gleiche Verfahren wie bei **11b** angewandt. Durch Ansäuern auf pH = 6 mit Salzsäure und Zugabe von Kaliumchlorid konnte 0,45 g des Produktes **19** ausgesalzt werden (Rohausbeute 30%). Das Rohprodukt wurde durch präparative Schichtchromatographie mit Essigester/Äthanol (1:1) gereinigt, Smp. 130° (Zers.).

7.2. *Kinetik.* – Die kinetischen Messungen wurden auf einem *Beckman* DU-2 Gerät bei $28^\circ \pm 1^\circ$ ausgeführt, und die pH-Werte der dabei verwendeten Pufferlösungen oberhalb pH = 13 nach $pH = pK + \log B/HB$ berechnet und unterhalb pH = 13 mit einer Glaselektrode EA 109 UX und einem Kompensator-Gerät E 388 der Firma *Metrohm AG*, Herisau, gemessen.

Resultate der kinetischen Messung der Ringöffnung und des Ringschlusses s. Tab. 4 bzw. Tab. 5.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von 7b vom pH-Wert; gemessen bei konstanter Ionenstärke I = 3 [34]*

| Konz. K ₂ CO ₃ | | pH | k (s ⁻¹) |
|--------------------------------------|--------------------------------|-------|----------------------|
| 1,00 N | | 11,87 | 0,0548 ± 0,0041 |
| 0,75 N | | 11,77 | 0,0386 ± 0,0005 |
| 0,50 N | | 11,58 | 0,0261 ± 0,0022 |
| 0,25 N | | 11,38 | 0,0203 ± 0,0006 |
| 0,10 N | | 11,12 | 0,0163 ± 0,0005 |
| 0,05 N | | 10,99 | 0,0138 ± 0,0007 |
| 0,01 N | | 10,54 | 0,0106 ± 0,0030 |
| K ₂ HPO ₄ | K ₃ PO ₄ | | |
| 0,20 N | 0,30 N | 11,23 | 0,0193 ± 0,0035 |
| | 0,40 N | 11,74 | 0,0385 ± 0,0046 |

Tabelle 5. *Geschwindigkeitskonstanten der Ringschlussreaktion von 7a und 7b bei konstanter Ionenstärke I = 8 (NaNO₃)*

| | NaOH-Konz. | pH berechnet | pH gemessen | k (s ⁻¹) |
|-----------|------------|-----------------|----------------|----------------------|
| 7a | 8,00 N | 14,90 | | 0,0574 |
| | 7,00 N | 14,85 | | 0,0579 |
| | 6,00 N | 14,78 | | 0,0579 |
| | 5,00 N | 14,70 | | 0,0463 |
| | 4,00 N | 14,60 | | 0,0353 |
| | 3,00 N | 14,48 | | 0,0271 |
| | 2,00 N | 14,30 | | 0,0184 |
| | 1,00 N | 14,00 | | 0,0060 |
| | 0,50 N | 13,70 | | 0,0039 |
| 7b | 3,00 N | 14,48 | | 0,0096 |
| | 2,00 N | 14,30 | | 0,0099 |
| | 1,00 N | 14,00 | | 0,0084 |
| | 0,50 N | 13,70 | | 0,0090 |
| | 0,30 N | 13,48 | | 0,0081 |
| | 0,10 N | 13,00 | 13,00 | 0,0059 |
| | 0,05 N | | 12,73 | 0,0049 |
| | 0,03 N | | 12,45 | 0,0027 |
| | 0,01 N | | 12,00 | 0,0010 |

7.3. *Apparatives.* – Für die instrumentalanalytischen Messungen wurde, wo nicht anders vermerkt, ein Kernresonanzgerät *Varian A-60*, ein Infrarotspektrophotometer *Perkin-Elmer* Modell 21 und ein UV/VIS-Spektrophotometer *Unicam SP 800 A* oder ein *Beckman DB-G* verwendet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. R. Penton & H. Zollinger*, *Helv.* 54, 573 (1971).
 [2] *H. T. Bucherer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42, 47 (1909).
 [3] *F. M. Rowe et al.*, *J. chem. Soc.* 1926, 690; 1928, 2550, 2556; 1931, 1065, 1067, 1073, 1918; 1932, 11, 473, 1118; 1933, 1067; 1935, 1134, 1808; 1936, 311, 1098, 1704; 1937, 90; 1938, 1079; 1947, 461, 468, 829; 1948, 206, 281, 1026.

- [4] S. Koller, Diss. ETH Zürich 1967.
- [5] P. B. Fischer, Diss. ETH Zürich 1968.
- [6] P. Becker, D.R.P. 81039 (1895), 86367 (1896), 89998 (1897); K. H. Saunders, «The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications», 2. Aufl., S. 93, Arnold & Co., London 1949.
- [7] P. Rys, P. Skrabal & H. Zollinger, Angew. Chem., in Vorbereitung.
- [8] Zusammenfassungen: W. R. Vaughan, Chem. Reviews 43, 447 (1948); J. C. E. Simpson, «Condensed Pyridazine and Pyrazine Rings», in «The Chemistry of Heterocyclic Compounds», S. 84–139, Interscience, New York 1953.
- [9] F. M. Rowe, W. C. Dovey, B. Garforth, E. Levin, J. D. Pask & A. T. Peters, J. chem. Soc. 1935, 1796.
- [10] E. O. Bishop & R. E. Richards, Mol. Physics 3, 114 (1960).
- [11] Varian-Katalog, Bd. I, Nr. 230 (1963).
- [12] C. A. Grob & P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967).
- [13] M. G. Syz, Diss. ETH Zürich 1964.
- [14] H. Zollinger, Nature 172, 257 (1953); H. Zollinger, W. Büchler & C. Wittwer, Helv. 36, 1711 (1953); D. H. Daniel & H. C. Brown, J. org. Chemistry 23, 420 (1958).
- [15] A. T. Peters, F. M. Rowe & C. I. Brodrick, J. chem. Soc. 1948, 1249.
- [16] C. E. Johnson & F. A. Bovey, J. chem. Physics 29, 1012 (1958); J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Bd. 1, S. 595, Pergamon Press, London 1965; F. Wehrli, Diplomarbeit, Org.-Chem. Laboratorium, ETH Zürich 1967.
- [17] F. O. Snyckers & H. Zollinger, Helv. 53, 1294 (1970).
- [18] C. G. McCarty, in S. Patai, «The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond», S. 405, Interscience, London 1970.
- [19] S. Patai & Z. Rappoport, in S. Patai, «The Chemistry of Alkenes», S. 491, Interscience, London 1964.
- [20] H. S. Gutowsky, G. G. Belford & P. E. McMahon, J. chem. Physics 36, 3353 (1962); H. S. Gutowsky, *ibid.* 37, 2196 (1962).
- [21] M. Karplus, J. chem. Physics 30, 11 (1959).
- [22] University of Oregon U.S.A., 11. 11. 65, Program LAOCOON-II, Part I and II; Subprogram to LAOCOON; umgearbeitet von P. Gluzinski, Org.-Chem. Laboratorium ETH Zürich, persönliche Mitteilung.
- [23] A. P. Jaecklin, Diss. ETH Zürich 1971.
- [24] A. Quilico & M. Freri, Gazz. chim. ital. 58, 380 (1928) [Chem. Zbl. 1928 II, 1433]; 59, 600 (1929) [1930 I, 1126]; 60, 606 (1930) [1931 I, 82]; 62, 253 (1932) [1932 II, 699]. A. Quilico & M. Fleischer, Gazz. chim. ital. 59, 39 (1929) [Chem. Zbl. 1929 I, 1929]. A. Quilico, Atti Reale Accad. naz. Lincei (Roma), Rend. [6] 12, 341 (1930) [Chem. Zbl. 1931 I, 1276]. A. D. Ainley & R. Robinson, J. chem. Soc. 1937, 369. E. Pfeil & H. Marxmeier, Chem. Ber. 97, 815 (1964); Liebigs Ann. Chem. 678, 28 (1964). A. Kempmann, D. Zander & E. Pfeil, Chem. Ber. 101, 3037 (1968).
- [25] E. C. S. Jones & J. Kenner, J. chem. Soc. 1930, 919; C. I. Gochenour & E. F. Degering, Proc. Indiana Acad. Sci. 57, 88 (1948) [Chem. Abstr. 43, 4646 (1949)].
- [26] H. P. Fischer & C. A. Grob, Helv. 46, 936 (1963).
- [27] H. Zollinger, Chimia 22, 9 (1968).
- [28] C. L. Perrin, J. org. Chemistry 36, 420 (1971).
- [29] V. V. Ershov & A. A. Volod'kin, Izvest. Akad. Nauk. SSSR 1962, 730; P. B. D. de la Mare, O. M. H. el Dusouqui, J. G. Tillett & M. Zeltner, J. chem. Soc. 1964, 5306.
- [30] C. Wittwer & H. Zollinger, Helv. 37, 1954 (1954).
- [31] A. Werner & W. Seybold, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3661 (1904); G. B. Jambuserwala, S. Holt & F. A. Mason, J. chem. Soc. 1931, 373; R. Huisgen & H. Nakaten, Liebigs Ann. Chem. 586, 84 (1954); D. Woodcock & B. L. Davies, J. chem. Soc. 1958, 4723.
- [32] H. Schauder, «Wissenschaftliche Zwischenproduktsberichte der IG-Farben», Ludwigshafen 1933.
- [33] H. E. Fierz-David & L. Blangey, «Gründlegende Operationen der Farbenchemie», 8. Auflage, S. 238, Springer-Verlag, Wien 1952.
- [34] H. Zollinger, «Chemie der Azofarbstoffe», S. 19, Birkhäuser Verlag, Basel 1958.