

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen und Chinonimidechlorid, 13. Mitt.

Zu einer Publikation von *J. Běluša* und *M. Potáček*¹

Von

Helga Wittmann und **Ute Hehenberger**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Oktober 1968)

Bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (**1**) wird im Gegensatz zu den Behauptungen von *Běluša* und *Potáček* lediglich eine Spaltung zu 4-Hydroxy-2'-nitroazobenzol (**2**) und Aceton beobachtet.

Cleavages by Means of Diazonium Compounds and Quinone-imide Chloride, XIII: Concerning a Paper of J. Běluša and M. Potáček

In contrast to the statement of *Běluša* and *Potáček*¹ the reaction of *o*-nitrobenzene diazonium chloride with 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane (**1**) merely leads to 4-hydroxy-2'-nitro-azobenzene and acetone.

Bei der Kupplung von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (**1**) mit *o*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (*oN*) erhalten *Běluša* und *Potáček*¹ überraschende Ergebnisse: Wird die Reaktion in Gegenwart von mindestens äquivalenten Mengen NaOH bei 10° durchgeführt, so soll in 75proz. Ausbeute 2,2-Bis-[4-hydroxy-3,5-di(2-nitrophenylazo-)phenyl]-propan vom Schmp. 106—108° entstehen, welches beim Erhitzen mit Essigsäure nach 15 Min. das Diacetylderivat vom Schmp. 202—203° ergibt.

Es muß sofort ins Auge fallen, daß ein Azofarbstoff mit einer so großen Zahl an aromatischen Ringen unmöglich bei 106—108° schmelzen kann, wenn schon das 4-Hydroxy-azobenzol bei 154° schmilzt. Weiters wäre

¹ *J. Běluša* und *M. Potáček*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 1167.

es sehr ungewöhnlich und überraschend, daß mit Essigsäure ein Phenoldiacetat erhältlich sein soll, welches einen um 100° höheren Schmp. aufweist. Möglicherweise handelt es sich hier um 2,2'-Dinitro-diazoaminobenzol, für welches *Meldola* und *Streatfield*² einen Schmp. von $196,5^\circ$ angeben. Diese Verbindung könnte durch die Behandlung des Rohproduktes mit siedendem Eisessig eine Reinigung erfahren haben.

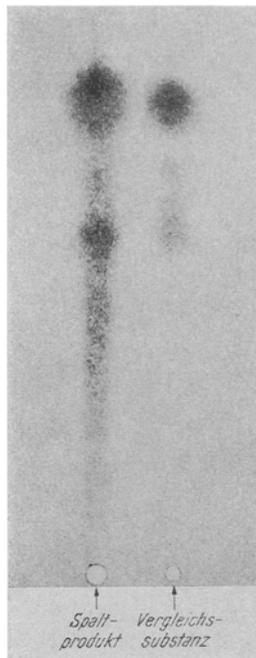


Abb. 1. Papierchromatographische Analyse des Rohfarbstoffes **2**, erhalten nach Versuch 1 a), auf acetyl. Papier 2043 b von Schleicher & Schüll in Methanol/Chlorbenzol/Wasser (8 : 3 : 1)

Auf Grund der Untersuchungen von *Ziegler* und *Zigeuner*³ ist lange bekannt, daß auch Dihydroxydiphenylmethanderivate, bei welchen ein bzw. zwei Wasserstoffatome der Methylenbrücke durch Alkylreste ersetzt sind, schon mit Benzoldiazoniumchlorid prinzipiell unter Eliminierung des zur phenolischen Hydroxylgruppe p-ständigen Substituenten reagieren. So erhielten *Ziegler* und *Snatzke*⁴ bei der Kupplung von **1** mit Benzoldiazoniumchlorid in 5proz. NaOH quantitativ 4-Hydroxyazobenzol und Aceton.

Obwohl nicht anzunehmen ist, daß durch die Verwendung von *oN* als Kupplungsreagens eine Spaltung nicht eintreten sollte, haben wir die Versuche unter den von *Běluša* und *Potáček*¹ angeführten Versuchsbedingungen wiederholt. Die beiden Autoren machen zwar keine Angaben über das Molverhältnis der Ausgangsstoffe, doch müßten sie das Diazoniumsalz in vierfachem Überschuß verwendet haben, um das vierfach substituierte Diphenylpropanderivat in 75proz. Ausbeute zu erhalten.

Die Nacharbeitung der Kupplung von **1** mit der vierfachen Menge an *oN* in wäßriger NaOH bei 10° hat, wie zu erwarten war, die früheren Ergebnisse^{3,4} bestätigt. Man erhält 4-Hydroxy-2'-nitroazobenzol (**2**) vom Schmp. $162\text{--}163^\circ$ in einer Ausbeute von 63% d. Th.

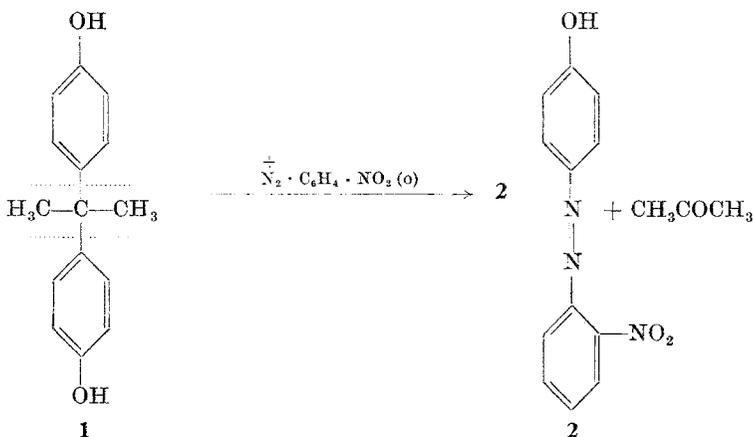
Führt man dieselbe Reaktion nur mit der doppelten Menge *oN* durch, so fallen 51% d. Th. an Spaltungsprodukt **2** an. Eine geringere Ausb. (45% d. Th.) ergibt die Kupplung von **1** mit der zweifachen Menge Diazoniumsalz in wäßr. NaOH bei 0° .

² *R. Meldola* und *F. R. S.* und *F. W. Streatfield*, *J. Chem. Soc.* **67**, 52 (1895).

³ *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, *Mh. Chem.* **79**, 363 (1948).

⁴ *E. Ziegler* und *G. Snatzke*, *Mh. Chem.* **84**, 278 (1953).

⁵ *K. Elbs* und *W. Keiper*, *J. prakt. Chem.* **67**, 581 (1903).



Praktisch quantitativ gespalten wird **1** mittels der doppelten Menge *oN*, wenn man die Kupplung in alkohol. NaOH bei 0° durchführt. Abb. 1 (s. exper. Teil) stellt die papierchromatographische Prüfung des bei der Kupplung mit vierfachem Überschuß an Diazoniumsalz anfallenden Rohproduktes dar und zeigt deutlich, daß außer dem durch Eliminierung der Seitenkette von **1** entstandenem **2** keinerlei weitere Produkte in nennenswerten Mengen vorhanden sind. Die Schmelzpunkte der anfallenden Rohfarbstoffe liegen jeweils um 140° und zeigen nach einmaligem Umkristallisieren schon den mit der Literatur⁵ übereinstimmenden Wert von 162—163°. Eine Verbindung vom Schmp. 106—108° ist in keinem Fall auffindbar gewesen.

Auf Grund dieser experimentellen Befunde muß natürlich auch an der Identität der weiteren Umsetzungsprodukte, wie sie *Bětuša* und *Potáček*¹ beschreiben, gezweifelt werden.

Experimenteller Teil

1. 4-Hydroxy-2'-nitro-azobenzol⁵ (**2**) aus 2,2-Bis-(4-hydroxy-phenyl)propan (**1**)

a) *Reaktionsansatz*: 0,5 g **1** in 130 ml 2*n*-NaOH, 4fach molare Menge *oN* bei 10°.

b) *Reaktionsansatz*: 0,5 g **1** in 65 ml 2*n*-NaOH, 2fach molare Menge *oN* bei 10°.

c) *Reaktionsansatz*: 0,5 g **1** in 65 ml 2*n*-NaOH, 2fach molare Menge *oN* bei 0°.

d) *Reaktionsansatz*: 0,5 g **1** in 65 ml Äthanol und 20 ml 25proz. NaOH, 2fach molare Menge *oN* bei 0°.

Die Ansätze werden jeweils nach 30 Min. mit verd. HCl angesäuert und mit Wasser verdünnt. Das Rohprodukt kristallisiert aus Benzol in roten Nadeln vom Schmp. 162—163°.

Ausb. nach 1a) 63% d. Th.; 1b) 51% d. Th.; 1c) 45% d. Th.; 1d) 85% d. Th.