

KUPPLUNG VON CHINONDIAZIDEN IN STARK MEDIUM.

BILDUNG VON peri-NAPHTOCHINONDIAZIDEN

Z. J. ALLAN und J. PODSTATÁ

Forschungsinstitut für organische  
Synthesen,  
Chemie-Industrie-Werke Pardubice (Tschechoslovakei)

Wie Morgan und Evans (1) fanden, kuppelt das schwach elektrophile 4-Nitro-1,2-naphtochinon-1-diazid mit Phenolen noch besser in stark saurem als in alkalischen Medium. Vor einiger Zeit beobachteten wir, dass auch das schwach elektrophile o-Benzochinondiazid sehr gut in Gegenwart von Mineral säuren kuppelt (2). Zur Aufklärung des günstigen Einflusses der Acidität kuppelten wir nun verschiedene Diazoverbindungen mit dem leicht reagierenden Resorzin im Medium von 5-100%iger Schwefelsäure. Konzentration und Temperatur (0-90 °C) wurden so gewählt, dass die Bildung der Azofarbstoffe an der zunehmenden Färbung der Lösungen visuell verfolgt werden konnte. Um vergleichbare Farbtöne zu erzielen wurden die Proben knapp vor der Bestimmung auf jeweils gleiche Schwefelsäurekonzentration gebracht.

Mit steigender Schwefelsäurekonzentration fiel die Kupplungsgeschwindigkeit bei den meisten Diazoverbindungen (z.B. beim diazotierten Anilin, o- und p-Anisidin, o- und p-Chlor- und Nitroanilinen sowie 2,4-Dinitroanilin) rasch ab. Dies ist mit grosser Wahrscheinlichkeit eine Folge der abnehmenden Reaktionsfähigkeit des Resorzins, verursacht durch abnehmende Dissoziation und zunehmende Protonierung. Im Gegensatz dazu steigt bei den Chinondiaziden und den Chinonimindiaziden die Kupplungsgeschwindigkeit mit zunehmender Säurekonzentration zunächst an, um dann rasch abzufallen. Die dazugehörigen Maxima liegen bei einer um ca. 10% höheren Schwefelsäurekonzentration im Vergleich zu dem Farbumschlag (meist von intensiv gelber Farbe zu blassgelb) der entsprechenden Diazoverbindungen (s. Tabelle). Diese Beobachtungen und einige Angaben aus der Literatur über Farbumschläge bei Diazoverbindungen (3-5) erweisen die zunehmende Kupplungsgeschwindigkeit als Folge der erhöhten Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Diazoverbindungen durch deren Protonierung im untersuchten Konzentrationsbereich der wässrigen Schwefelsäure und Kupplung der Chinondiazide in monoprotionierter und der Chinonimindiazide in diprotionierter Form

Tabelle

Annähernde Schwefelsäurekonzentration beim Farbumschlag der Diazoverbindungen und bei maximaler Kupplungsgeschwindigkeit mit Resorzin

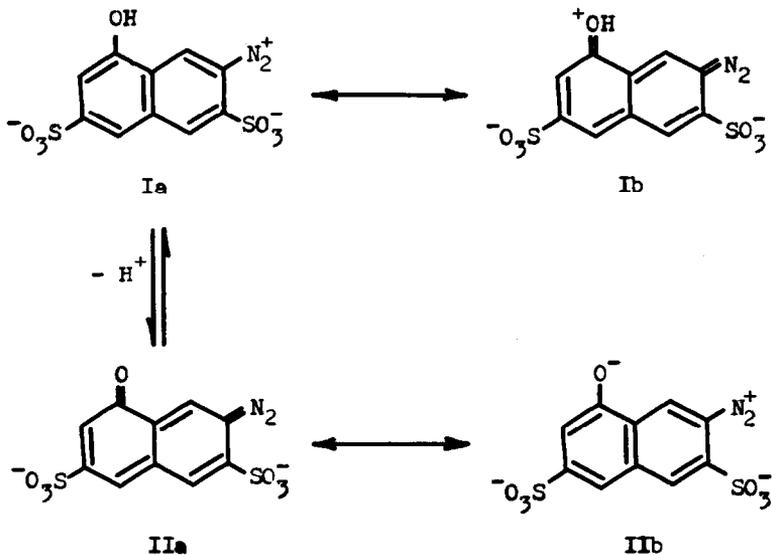
Diazoverbindung aus	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration in %	
	Farbumschlag	max. Kupplungsgeschw.
p-Aminophenol	-	55
4,6-Dinitro-2-aminophenol	70	80
1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure	-	50
6-Nitro-1-amino-2-naphtol-4-sulfosäure	50	60
N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin	60	70

Die Kupplungsgeschwindigkeit der intensiv gelben diasotierten 1- und 2-Amino-8-naphtol-3,6-sulfosäuren zum Unterschiede von den oben erwähnten Verbindungen mit Hydroxylgruppen, fällt mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration rasch ab. Mit grosser Wahrscheinlichkeit und im Gegensatz zur Ansicht älterer Autoren (6) sind daher diese Verbindungen im untersuchten Aciditätsbereich der wässrigen Schwefelsäure in der Form von undissoziierten Hydroxydiazoniumsalzen zugegen (s.B.11). Wird ihre wässrige Suspension neutralisiert (NaHCO<sub>3</sub>), dann gehen sie mit intensiv rotvioletter oder violetter (beim 2-Isomer) Farbe in Lösung. Werden die violetten Lösungen innerhalb einiger Sekunden nach der Alkalisierung wieder angesäuert, so werden die ursprünglichen gelben Diazoverbindungen zurückgehalten (pKa von beiden Isomeren = ca. 5,0). Der Zerfall dieser Diazoverbindungen tritt erst nach einigen Minuten unter Stickstoffentwicklung und Verblassung der Farbe in Erscheinung.

Alkaliert man die Lösungen der erwähnten isomeren Diazoverbindungen so rasch als möglich und gibt sogleich Natriumchlorid hinzu, so scheiden sich in beiden Fällen dunkelviolette Kristalle ab. Die haarfeinen Kristallnadeln des 1-Isomers lösen sich im Verlauf von ca. 3 Minuten unter Bildung der 1,8-Dihydroxynaphtal in-3,6-disulfosäure wieder auf. Die Nadeln des 2-Isomers sind beständiger und lassen sich absaugen, mit Wasser waschen und mit Aethanol entwässern. Die Elementaranalyse wies auf ein Dinatriumsalz hin; der Stickstoffgehalt war jedoch schon zu niedrig. Die Verbindung entfärbt sich im Verlauf einiger Tage und wandelt sich in das Dinatriumsalz der 1,7-Dihydroxynaphtalin-3,6-disulfosäure um.

In Analogie zu den geläufigen Chinondiaziden (7,8) kann man annehmen, dass bei der Neutralisation des Diazoniumsalzes 1 die Hydroxylgruppe dissoziiert unter Bildung des entsprechenden Naphtochinon-diazids 11a bzw. des Hybrida dieser Struktur mit einem bestimmten Anteil der Zwitterion-Struktur 11b.

Die im Vergleich zu den Chinondiaziden der Benzolreihe stark bathochrom verschobene Farbe und der stark erhöhte pKa-Wert lassen sich durch chinonoide Umwandlung der beiden Ringe des Naphtalins erklären. Der intensiv gelben Farbe nach dürfte auch die undissoziierte Verbindung ein Hybrid 1a,b sein, nur fällt hier die chinonoide Grenzstruktur weniger ins Gewicht.



Da die diazotierte 1-Amino-8-naphtol-3,6-disulfosäure und ihr Dissoziationsprodukt fast die gleichen Eigenschaften wie das soeben angeführte 2-Isomer aufweist, kann man ihnen den gleichen Hybrid-charakter wie in den Fällen 1a,b und 11a,b zusprechen. Wenn sich auch eine Konjugation zwischen Substituenten in peri-Stellung nach klassischen Vorstellungen nicht veranschaulichen lässt und es bisher nicht gelungen ist die entsprechende Grundsubstanz - das peri-Naphtochinon herzustellen, so ist doch die Struktur eines peri-Chinondiazids nicht von der Hand zu weisen; nach wellenmechanischen Berechnungen (9) kommt es am Benzokern zur Konjugation sogar zwischen Substituenten in meta-Stellung. Schon vor längerer Zeit haben Hodgson und Marsden (10) die peri-Konjugation und die Existenzmöglichkeit von peri-Naphtochinondiaziden aus der roten Farbe des 8-Nitro-1-aminonaphtalins hergeleitet. Die Farbe dieser Verbindung ist sogar ähnlich der rotviolettten Farbe der nun hergestellten Naphtochinondiazide. Das Präparat der genannten Autoren scheint allerdings kein Naphtochinondiazid gewesen zu sein, da in der betreffenden Arbeit eine Neutralisation nicht erwähnt wird und die Verbindung braun war.

Beim Versuch einer Herstellung des Naphtochinondiazids aus 1-Amino-8-naphtol erhielten Anderson und Roedel (11) bloss Azofarbstoffe. Die Tendenz zur Selbstkupplung vermindert sich jedoch mit wachsender Anzahl von Sulfogruppen im Molekül und mit der Verdünnung der Lösung. Werden die stark verdünnten Lösungen der diazotierten 1,8,4-, 2,5,7-, 2,7,6- und 2,8,6-Aminonaphtolsulfosäuren rasch alkalisch gestellt ( $\text{NaHCO}_3$ ), so schlägt die Farbe von gelb nach rot bis violett um. Der Farbton der so gewonnenen Naphtochinondiazid-Lösungen bleibt dann während einiger Sekunden unverändert, wobei man durch Ansäuern die ursprüngliche gelbe Diazoniumverbindung wiedergewinnen kann.

#### Referenzen

1. G.T.Morgan und E.D.Evens, J. Chem. Soc. **115**, 1126 (1919).
2. V.Chmátal, Z.J.Allan und J.Poskočil, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **26**, 67 (1961).
3. O.Süs, Ann. Chem., **556**, 85 (1944).
4. Z.Tamura, M.Watanabe, K.Iwasaki und Y.Kasuya, Yakugaku Zasshi, **84**, 967 (1964).
5. L.A.Kazicyna, A.V.Kuznecova, O.A.Korytina und O.A.Reutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **154**, 379 (1964).
6. G.T.Morgan und F.M.G.Micklethwaith, J. Chem. Soc., **93**, 602 (1908).
7. T.W.J.Taylor und W.Baker in der Monographie N.V.Sidgwick, Organic Chemistry of Nitrogen, 11. Auf., S. 422, Clarendon Press, Oxford (1937).
8. J.D.C.Anderson, R.J.W.Le Fèvre und I.R.Wilson, J. Chem. Soc., 2083 (1949).
9. R.Grinter und E.Heilbronner, Helv. Chim. Acta, **45**, 2496 (1962).
10. H.H.Hodgson und E.Marsden, J. Soc. Dyers & Colourists, **59**, 271 (1943).
11. L.C.Anderson und M.J.Roedel, J. Am. Chem. Soc., **67**, 955 (1945).