



Doctoral Thesis

Beitrag zum Mechanismus der Azokupplung

Author(s):

Koller, Stefan

Publication Date:

1968

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000147240> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4073

Beitrag zum Mechanismus der Azokupplung

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

STEFAN KOLLER
dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 15. Oktober 1940
von Mauensee (Kt. Luzern) und
Großdietwil (Kt. Luzern)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Zollinger, Referent
Prof. Dr. E. Heilbronner, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1968

4. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es ist eine bekannte Tatsache, dass Azokupplungen mit den schwach elektrophilen o-Diazophenolen basenkatalysiert sind. Wir konnten zeigen, dass die Basenkatalyse nicht auf ein sich anreicherndes Zwischenprodukt zurückzuführen ist, sondern mit dem S_E2 -Mechanismus mit quasistationärem Zwischenprodukt im Einklang steht.
2. Für basenkatalysierte Azokupplungen wurde das heute in industriellem Massstab verfügbare 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO) eingeführt. Die Gründe für die ausserordentlich starke katalytische Wirksamkeit dieses aliphatischen, ditertiärenamins wurden erforscht. Es zeigte sich, dass Kupplungen in Gegenwart von DABCO höchst wahrscheinlich über einen Vielzentrenmechanismus mit intramolekularer Basenkatalyse verlaufen.
3. Wir kuppelten 2-Naphthol-6,8-disulfosäure mit reaktiven Diazoniumionen bei tiefen pH-Werten und stellten fest, dass Kupplungs- und Diazokomponente gefärbte Komplexe bilden. Aehnliche Addukte erhielten wir auch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Diazoniumionen. Mit Hilfe von optischen Messungen wurden für diese Komplexe die Bildungskonstanten bestimmt. Auf Grund der Kernresonanzspektren und den übrigen experimentellen Tatsachen glauben wir, dass es sich bei den beobachteten Addukten um π -Komplexe handelt. Auch die schon lange bekannten Verbindungen zwischen nicht kuppelbaren aromatischen Sulfosäuren und Diazoniumionen, die in der Literatur als Diazoarylsulfonate bezeichnet werden, ordnen wir diesem Komplexotyp zu.