

Diss. Nr. 4071

**Beitrag zum Mechanismus  
der elektrophilen aromatischen Substitution  
anderer Gruppen als Wasserstoff**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

PAUL BERNHARD FISCHER

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 3. Januar 1938

von Baselstadt

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Zollinger, Referent

Prof. Dr. E. Heilbronner, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

1968

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

5.1. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Halogensubstitution durch Diazoniumionen in wässrigem Medium wurden bestimmt. Es wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit analog der Kationenstabilität vom Jod zum Chlor abnimmt.

Beim Ersatz von Brom wurde eine Katalyse durch Thiosulfat festgestellt und gezeigt, dass dieses bereits im Zwischenprodukt am Brom angreift und somit den zweiten Schritt der Substitution beschleunigt.

Bei der 1,1'-Methylen-di-2-naphtol-6-sulfosäure wurde der Spaltungsmechanismus durch Diazoniumionen untersucht, wobei eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit festgestellt wurde, die nicht auf das vorgelagerte Naphtol-Naphtolat-Gleichgewicht zurückzuführen ist. Der die Methylengruppe tragende Teil des Moleküls bildet die elektrofuge Gruppe, welche nach der Abspaltung als Methylolverbindung erneut kuppeln kann.

5.2. Die Azokupplung von 2-Naphtol-1-sulfosäure verläuft über zwei isolierbare Zwischenprodukte, die je nach Acidität der Lösung erhalten werden können. Durch spektroskopische Methoden (NMR, IR, UV) wurde die Struktur dieser Körper untersucht und mit Arbeiten anderer Autoren verglichen. Es zeigte sich, dass das in saurem Medium erhaltene Produkt einen  $\pi$ -Komplex darstellt, während es sich beim Produkt der alkalisch geführten Kupplung um einen  $\sigma$ -Komplex handelt.

5.3. Der  $\sigma$ -Komplex der 2-Naphtol-1-sulfosäure-Kupplung führt in stark alkalischem Medium zu Produkten, die unter völligem Umbau der Struktur entstanden sind. Zwei dieser Verbindungen, die bereits von anderen Bearbeitern beschrieben wurden, konnten auf spektroskopischem Wege untersucht werden. Für die eine dieser Verbindungen wird eine neue Struktur vorgeschlagen.

5.4. Der  $\pi$ -Komplex der 2-Naphtol-1-sulfosäure-Kupplung reagiert in aprotischen organischen Lösungsmitteln (im Gegensatz zu Wasser) glatt zum Azofarbstoff. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion wurden in Chloroform und Methylenechlorid bestimmt sowie die Katalyse der Reaktion durch Basen-Säure-Kombinationen studiert. Es wurde gezeigt, dass der  $\pi$ -Komplex über eine intramolekular-ionoide Zwischenstufe in den  $\sigma$ -Komplex übergeht und säurekatalysiert zum Azofarbstoff zerfällt.

5.5. Die bei der Herstellung der 2-Naphtol-1-sulfosäure beobachtete Iso-

merisierung der Sulfogruppe wurde mittels Isotopenmarkierung studiert. In wässriger saurer Lösung erfolgt die Isomerisierung durch primäre Hydrolyse und nachfolgende Sulfonierung an einer anderen Stelle des Naphtols. In wasserfreier Essigsäure dagegen liegt eine intramolekulare Umlagerung der Sulfogruppe vor.