

**Diss. Nr. 4648**

**Beitrag zum Verlauf der Ringöffnung  
der  $\sigma$ -Komplexe von  
2-Naphthol-1-sulfonsäure mit Diazoniumsalzen**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

**ALEXANDER PETER JAECKLIN**

dipl. Chem. ETH

geboren am 2. März 1942

von Baden (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Zollinger, Referent

Prof. Dr. W. Simon, Korreferent

1971

Bamberg

aku-Fotodruck

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Reaktion von 2-Naphthol-1-sulfonsäure mit Diazoniumsalzen im pH-Bereich von 10 bis 15 untersucht und die Richtigkeit der Strukturvorschläge <sup>4) 11)</sup> für die Reaktionsprodukte instrumentalanalytisch geprüft.

Nach diesen Untersuchungen erfolgt in alkalischer Lösung keine Diazodesulfonierung, sondern eine Addition eines Hydroxylions an die  $\sigma$ -Komplexe aus 2-Naphthol-1-sulfonsäure und verschiedenen substituierten Diazoniumionen. Dieses Folgeprodukt erfährt eine heterolytische Fragmentierung zur o-(4'-Nitrophenylhydrazon)-zimtsäure- $\epsilon$ -sulfonsäure, wobei die Kinetik zeigt, dass 1 Äquivalent Wasser addiert wird. NMR-spektroskopische Untersuchungen, Molekülmodelle und der der Ringöffnung folgende Ringschluss zum "Gelb I", 1-Carboxymethyl-2-(4'-nitrophenyl)-1,2-dihydro-phthalazin-4-sulfonsäure, zeigen, dass dieses Zwischenprodukt an beiden exocyclischen Doppelbindungen die cis-Konfiguration einnimmt.

Die Ringschlussreaktion verläuft über das Anion der Hydrazongruppierung durch nucleophilen Angriff an die Doppelbindung des Zimtsäurerestes. Mit Hilfe der Kinetik dieser Reaktion konnte die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes bestimmt werden.

Aus "Gelb I" erhält man unter sauren Bedingungen "Gelb II". Die Sulfogruppe wird dabei über eine Hydroxydesulfonierung durch OH ersetzt. Die Konstitutionsaufklärung durch spektroskopische Vergleiche und Abbaureaktionen bzw. Herstellung von Derivaten zeigte, dass es sich um das 1-Carboxymethyl-2-(4'-nitrophenyl)-1,2-dihydro-4-phthalazon handelt.