

## Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen und Chinonimidechlorid, 12. Mitt.:

Über die Strukturzuordnung bei Azokupplungsprodukten  
des Resorcins

Von

**Helga Wittmann und Ute Hehenberger**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität  
Graz

(Eingegangen am 14. März 1968)

Es wird die Struktur der beiden möglichen isomeren Bis-(p-nitrobenzolazo)-resorcinverbindungen **1** und **4** mittels gezielter Azokupplung geeigneter Modellsubstanzen und durch NMR-spektroskopische Messungen festgelegt.

The structures of the two possible isomeric bis-(p-nitrophenylazo)-resorcinol derivatives **1** and **4** have been determined by diazo coupling of suitable model compounds and by n.m.r. spectroscopic studies.

Bei der Kupplung von Resorcin mit Benzoldiazoniumchlorid sind theoretisch je zwei stellungsisomere Mono- bzw. Bis-azoprodukte zu erwarten. Bereits vor Beginn dieses Jahrhunderts ist die Struktur- aufklärung der isomeren Resorcinkupplungsprodukte mittels chemischer Methoden Gegenstand intensiver Untersuchungen<sup>1-4</sup> gewesen. Diese Forscher sind der Ansicht, daß als Bis-azoverbindung bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid in natronalkalischer Lösung bevorzugt nur das eine der möglichen Isomeren, nämlich 4,6-Bis-(benzolazo)-resorcin, entsteht. Diese Anschauung wird vor allem durch die Beobachtungen von *Limpricht*<sup>3</sup> sehr gestützt, weil er die genannte Verbindung durch Ab-

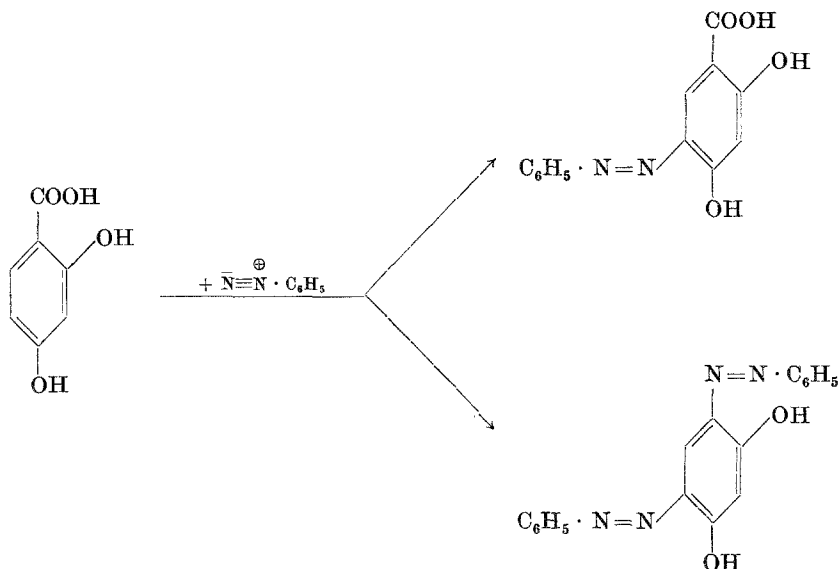
<sup>1</sup> O. Wallach und B. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2814 (1882).

<sup>2</sup> St. v. Kostanecki, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3114 (1888).

<sup>3</sup> H. Limpricht, Ann. Chem. **263**, 245 (1891).

<sup>4</sup> K. Elbs, J. prakt. Chem. [2] **108**, 217 (1924).

spaltung der COOH-Gruppe bei der Kupplung von Resorcin-6-carbonsäure mit Benzoldiazoniumchlorid erhielt, wobei er je nach den Reaktionsbedingungen 4-Azobenzolresorcy-6-carbonsäure bzw. 4,6-Bis-(benzolazo)-resorcin isolieren konnte.



In jüngster Zeit haben sich *Stepanov*<sup>5</sup> und Mitarbeiter sowie *Podstata* und *Allan*<sup>6</sup> mit dem Problem der Resorcinazofarbstoffe beschäftigt. Die ersteren<sup>5</sup> untersuchten das Isomerenverhältnis der Azokörper bei der Kupplung von Resorcin mit Benzol-, p-Nitrobenzol- sowie p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid mittels chromatographischer Methoden in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Ausgangsstoffe und vom pH-Wert. Diese Forscher kommen zum Schluß, daß unabhängig vom Verhältnis der Ausgangsprodukte mit steigendem pH-Wert eine Zunahme der Ausbeuten an 2-Benzolazo- bzw. 2,4-Bis-(benzolazo)-resorcin zu beobachten ist. *Podstata* und *Allan*<sup>6</sup> studierten an sulfurierten Resorcinen die Kupplungsregeln und Eigenschaften der gebildeten Azofarbstoffe. Nach Angabe dieser Autoren lassen sich dabei bestimmte Gesetzmäßigkeiten ableiten. Mit Benzoldiazoniumchlorid im alkalischen Medium treten Azogruppen nur in die durch Sulfogruppen nicht besetzten Stellen des Resorcins ein, während es mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat zur Verdrängung von Sulfogruppen kommt. Ferner beobachteten sie, daß die erste Azogruppe bevorzugt in 4-Stellung und die zweite, ohne Rücksicht auf Besetzung mit Sulfogruppen, in die 2-Stelle des Resorcins eintritt. Wie im folgenden dargelegt wird, decken sich die hier zitierten Befunde nur zum Teil mit den von uns erhaltenen experimentellen Ergebnissen.

<sup>5</sup> B. J. *Stepanov*, L. N. *Ogoleva* und Z. F. *Sergeva*, Chem. Zbl. **138/59**, 20 (1967). Ref. 0153 und 0154.

<sup>6</sup> J. *Podstata* und Z. Y. *Allan*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **32**, 3004 (1967).

*E. Ziegler*<sup>7</sup> hat an Hand von systematisch durchgeführten Untersuchungen über die Spaltbarkeit von Phenolderivaten mittels Diazoniumverbindungen gezeigt, daß diese Methode geeignet ist, zur Konstitutionsaufklärung von höhermolekularen phenolischen Produkten herangezogen zu werden. Umgekehrt ist es aber auch möglich, den Ort des Eintrittes einer Azogruppe in das betreffende Phenol auf Grund der Kupplung unter Verdrängung von Substituenten festzulegen, wie am Beispiel des Resorcins gezeigt werden kann.

Bei der Kupplung von Resorcin mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Molverhältnis 1 : 2) in 3proz. wäßr. NaOH entsteht 4-(p-Nitrobenzolazo)-resorcin<sup>8</sup> vom Schmp. 199—200° und 2,4-Bis-(p-nitrobenzolazo)-resorcin (**1**) vom Schmp. 290—292° (u. Zers.). **1** erhält man auch durch Kupplung von Methylenbisresorcin<sup>9</sup> (**2**) in 3proz. wäßr. NaOH mit einem 4fachen Überschuß an p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Wie erwartet, tritt hier Spaltung von **2** in p-Stellung zu einem der phenolischen Hydroxyle ein, und der zweite Azorest besetzt die ebenfalls aktivierte Kernstelle zwischen den beiden Hydroxylgruppen.

Zum isomeren Bis-azokörper **4** sollte die Kupplung der Vierkern-Verbindung **3**<sup>10</sup> mit überschüssigem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid unter Spaltung an den Brücken-Kohlenstoffatomen in 4- und 6-Stellung führen. Ein orientierendes Dünnschichtchromatogramm des Rohproduktes läßt eine Reihe von Flecken erkennen, von denen keiner mit **1** identisch ist. Mit Hilfe von Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral) gelingt es, eine kleine Menge eines Bisazoproduktes vom Schmp. 295—300° (u. Zers.) zu isolieren, welches auf Grund NMR-spektroskopischer Untersuchungen als 4,6-Bis-(p-nitrobenzolazo)-resorcin (**4**) identifiziert worden ist.

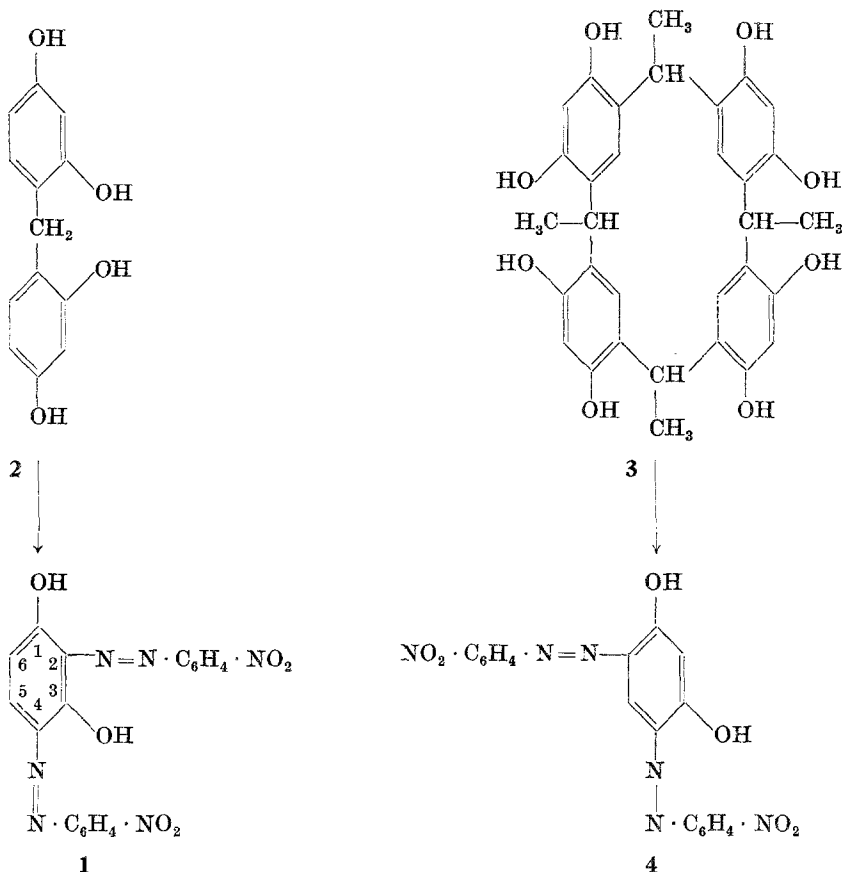
Die Strukturen der beiden isomeren Bis-(p-nitrobenzolazo)-resorcine **1** und **4** sind mittels NMR-Spektroskopie eindeutig unterscheidbar, da die Messungen für **1** zwei benachbarte Protonen und im Fall Substanz **4** zwei zueinander in p-Stellung befindliche Protonen im Resorcinteil anzeigen müssen. Das NMR-Spektrum von 2,4-Bis-(p-nitrobenzolazo)-resorcin (**1**) zeigt ein breites Multiplett um  $\tau = 7,2$ , dessen einzelne Banden sich folgenden Gruppen zuordnen lassen: Die in  $\alpha$ -Stellung zur Nitrogruppe vorhandenen H-Atome absorbieren in Form eines AB-Systems, der B-Teil tritt rein auf. Die in  $\alpha$ -Stellung zur Azogruppe befindlichen H-Atome spalten in einem 4-Liniensystem bei  $\tau = 6,6$  auf. Zwei Linien davon gehören zum AB-System des Azorestes und sind durch ihre Intensität leicht erkennbar. Die restlichen beiden Linien stammen

<sup>7</sup> *E. Ziegler*, Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 31 (1952).

<sup>8</sup> *R. Meldola*, J. Chem. Soc. [London] **47**, 660 (1885).

<sup>9</sup> *R. Möhlau* und *P. Koch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2887 (1894).

<sup>10</sup> *J. B. Niederl* und *H. J. Vogel*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2512 (1940).



aus dem AB-System des Resorcinrestes und weisen eine 8 c/s-Kopplung auf. Daher müssen sich die beiden Protonen im Resorcinrest in o-Stellung zueinander befinden. Bei  $\tau = 6,8$  sind die Absorptionen der OH-Gruppen sichtbar. Das NMR-Spektrum von 4,6-Bis-(p-nitrobenzylazo)-resorcin (4) zeigt ebenfalls ein breites Multiplett um  $\tau = 7,2$ . Bei  $\tau = 6,8$  findet sich die Absorptionsbande des B-Teiles vom AB-System des Azoresestes und

Tabelle 1. *R<sub>f</sub>*-Werte der Resorcinkupplungsprodukte in Methanol—Chlorbenzol—Wasser = 8:3:1 auf Papier 2043b, 20% acetyl. von Schleicher und Schüll

| Azofarbstoff                  | <i>R<sub>f</sub></i> -Wert | Farbe     |             |
|-------------------------------|----------------------------|-----------|-------------|
|                               |                            | neutral   | in NaOH     |
| 4-(p-Nitrobenzylazo)-resorcin | 0,62                       | orange    | violett     |
| 1                             | 0,29                       | gelb      | blauviolett |
| 4                             | 0,46                       | gelbbraun | blau        |

bei  $\tau = 7$  der A-Teil desselben. Die beiden H-Atome des Resorcinrestes absorbieren als scharfe Singulette bei  $\tau = 6,8$  und  $\tau = 6,7$  und weisen keinerlei Kopplung auf. Sie müssen sich daher in p-Stellung zueinander befinden.

Die beiden Bisazofarbstoffe **1** und **4** zeigen am Papierchromatogramm auf acetyl. Papier 2043 b von Schleicher und Schüll in Methanol—Chlorbenzol—Wasser = 8 : 3 : 1 verschiedene *R<sub>f</sub>*-Werte (Tab. 1). Auch am Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel G nach *Stahl* (Benzol—Eisessig = 3 : 1) oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm neutral) lassen sie sich mit CHCl<sub>3</sub>—Eisessig = 2 : 1 auftrennen.

Wir danken Herrn Dr. *H. Sterk* am hiesigen Institut für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

#### 1. 2,4-Bis-(p-nitrobenzolato)-resorcin (**1**)

##### a) Aus Resorcin

0,5 g Resorcin werden unter Rühren in 200 ml 3proz. wäßr. NaOH bei 0° im Verlauf von 30 Min. mit einem 2fachen Überschuß p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Man säuert mit verd. Essigsäure an, löst das durch Filtration gewonnene Rohprodukt in wenig Aceton und chromatographiert über eine Säule, welche mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral) beschickt ist, mit CHCl<sub>3</sub>—Aceton = 7 : 3. Die 3. Fraktion, welche **1** enthält, wird zur Reinigung ein zweites Mal an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit CHCl<sub>3</sub>—Eisessig 2 : 1 chromatographiert, wobei **1** in der 1. Fraktion erscheint. Rote Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 290—292° (u. Zers.). Ausb. 0,3 g (20% d. Th.).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52,94, H 2,96, N 20,58.  
Gef. C 52,70, H 3,13, N 20,53.

##### b) Aus Methylenbisresorcin<sup>9</sup> (**2**)

0,5 g **2** werden in 200 ml 3proz. wäßr. NaOH mit der 4fachen Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, wie unter 1a beschrieben, gekuppelt und gereinigt.

Ausb. 0,15 g (20% d. Th., ber. für einen Resorcinrest).

#### 2. 4,6-Bis-(p-nitrobenzolato)-resorcin (**4**)

0,5 g Vierkernverbindung<sup>10</sup> (**3**) werden in 140 ml 3proz. NaOH analog 1a) mit der 4fachen Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt und mittels Säulenchromatographie isoliert. Schmp. 295—300° (u. Zers.). Ausb. 0,05 g (12% d. Th.), ber. für einen Resorcinrest.