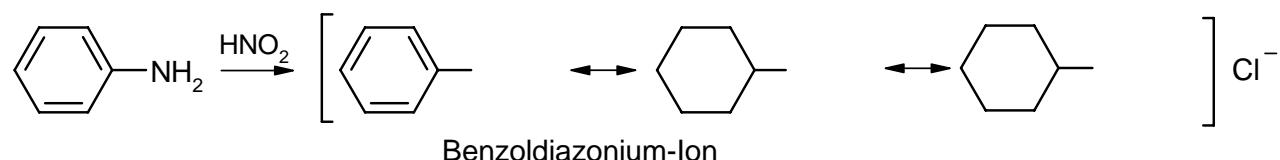


## Vorlesung 34

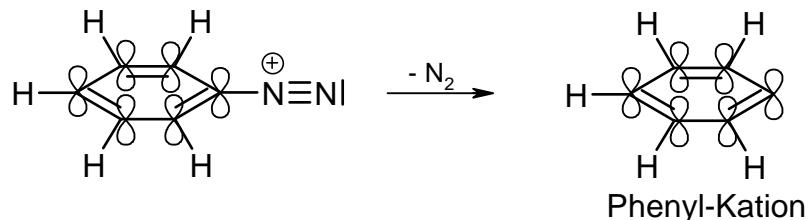
**Arendiazoniumsalze** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1113-1117, 4. Aufl. 1191-1195; Hart, S. 412-418; Buddrus, S. 621-627) werden in gleicher Weise hergestellt wie die aliphatischen Diazonium-Salze.

**Versuch:** Herstellung des Benzoldiazoniumchlorids aus Anilin, Natriumnitrit und Salzsäure



Die Lösung muss unter 5 °C gehalten werden, um die Stickstoff-Abspaltung zu unterdrücken.

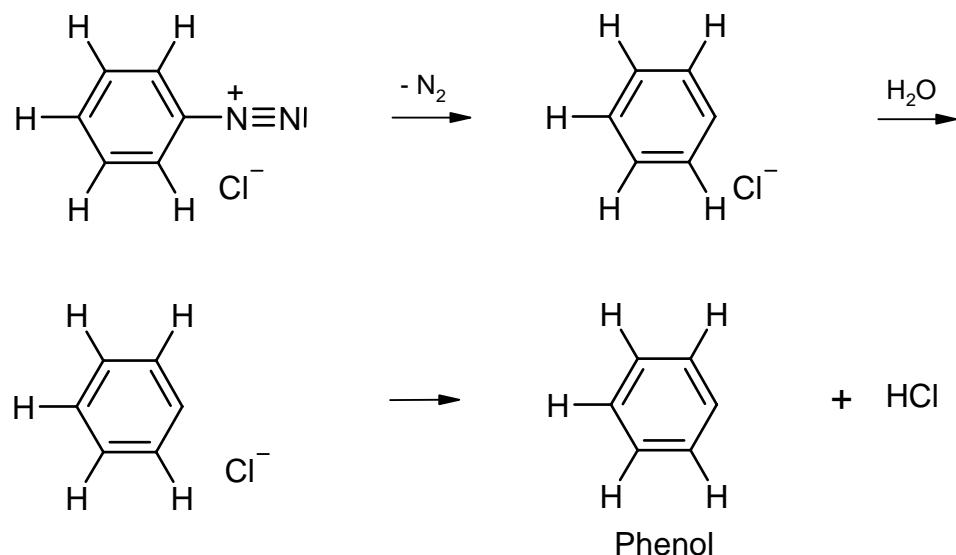
Die im Vergleich zu Alkandiazonium-Ionen höhere Stabilität von Arendiazonium-Ionen ist dadurch bedingt, dass nucleophile Substitutionen an Aren-Derivaten im Allgemeinen ungünstig sind ( $\text{S}_{\text{N}}1$  wie  $\text{S}_{\text{N}}2$ )



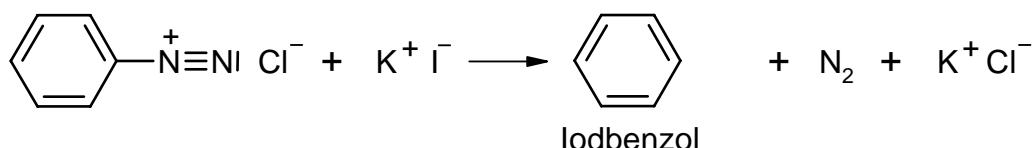
Der Zerfall des Benzoldiazonium-Ions führt zum Phenylkation, das nicht resonanzstabilisiert ist, weil das leere  $\text{sp}^2$ -Hybridorbital senkrecht zum  $\pi$ -System des Benzolrings steht.

### Reaktionen unter Verlust der Azo-Gruppierung

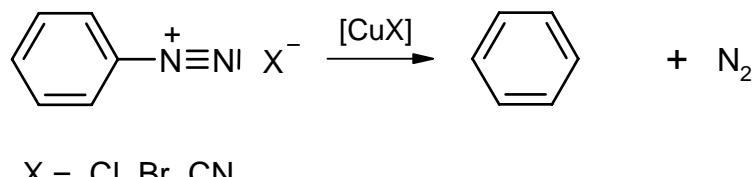
**Versuch:** Phenolverkochung: Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid kommt es zu einer starken Stickstoffentwicklung. Das gebildete Phenol wird mit Wasserdampf übergetrieben und durch die rotviolette Farbreaktion mit  $\text{FeCl}_3$  nachgewiesen.



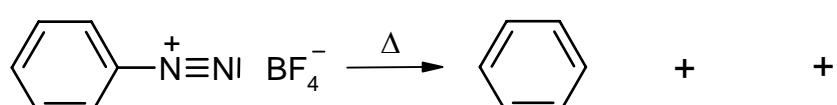
**Versuch:** Herstellung von Iodbenzol durch Versetzen von Benzoldiazoniumchlorid mit KI-Lösung. Die Stickstoffentwicklung setzt bereits in der Kälte ein.



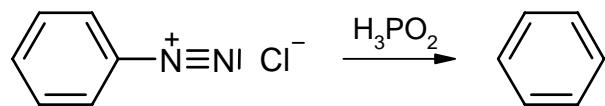
$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , und  $\text{CN}^-$  reagieren unter diesen Bedingungen nicht. Setzt man jedoch Diazoniumsalze mit den entsprechenden Kupfer(I)-Salzen um, kommt es über einen Radikal-Mechanismus zum Ersatz der Diazonium-Gruppe durch Cl, Br oder CN (Sandmeyer-Reaktion).



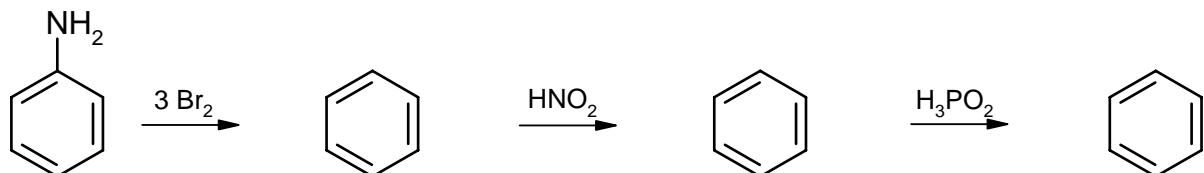
Im Gegensatz zu Benzoldiazoniumchlorid (s. Versuch oben) lässt sich das bei Zimmertemperatur stabile Benzoldiazoniumtetrafluoroborat beim trockenen Erhitzen kontrolliert zersetzen. Man erhält auf diese Weise das durch direkte Fluorierung von Benzol nicht zugängliche Fluorbenzol (Schiemann-Reaktion).



Durch Umsetzung mit einem Reduktionsmittel (z.B. hypophosphoriger Säure  $H_3PO_2$  oder  $NaBH_4$ ) lässt sich die  $N_2$ -Gruppierung durch H ersetzen.

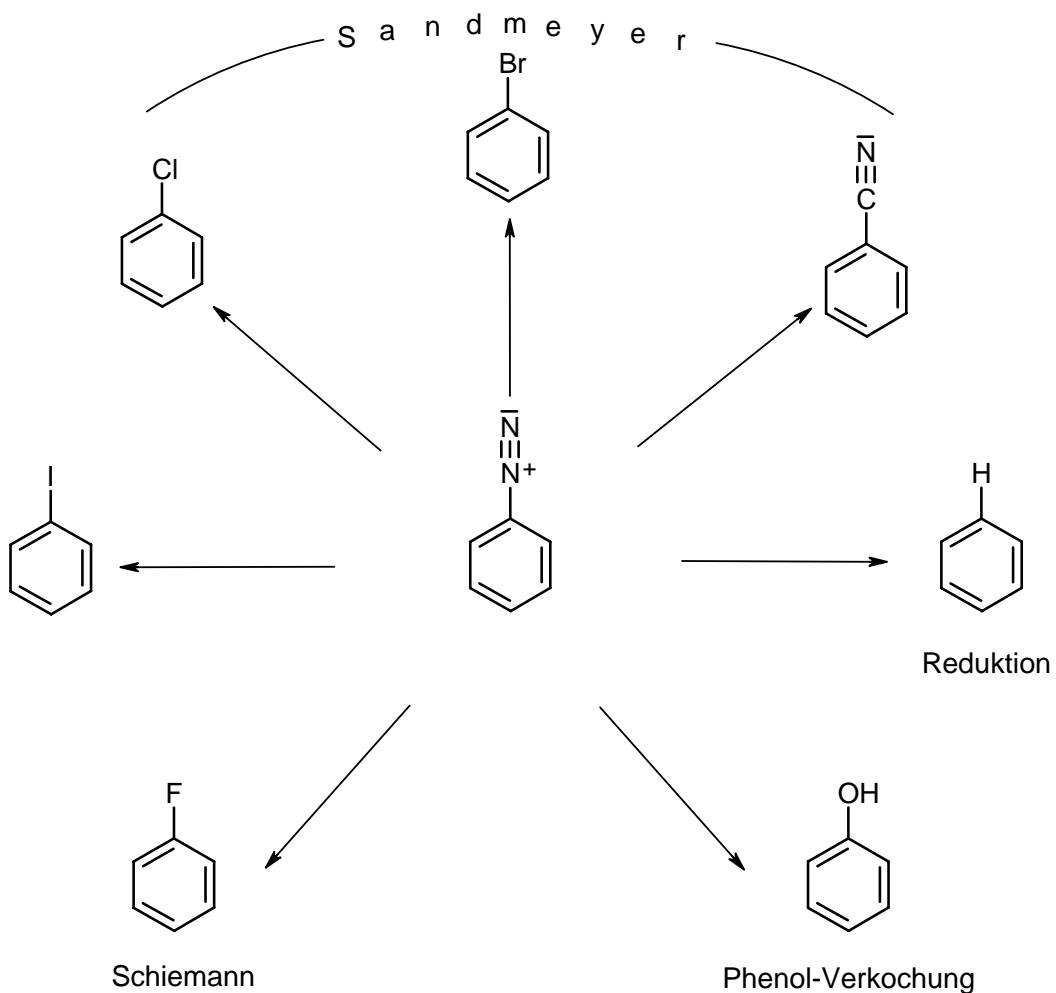


Diese Reaktion hat Bedeutung zur Herstellung von substituierten Benzolen mit einem durch direkte Substitution nicht zugänglichen Substituentenmuster, z.B.



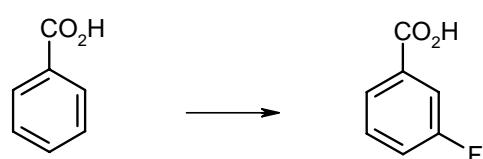
**Übung B34-1:**

Fassen Sie die oben besprochenen Reaktionen in einem Schema zusammen, indem Sie an den Pfeilen die Reagenzien eintragen.

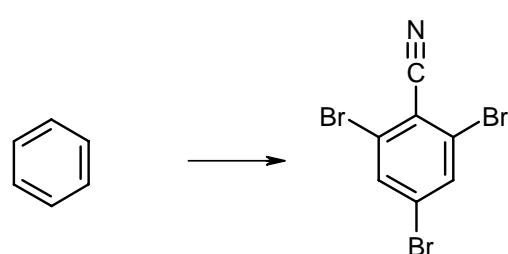


**Übung A34-1.** Wie können Sie die folgenden, mehrstufigen Umsetzungen erzielen?

a)

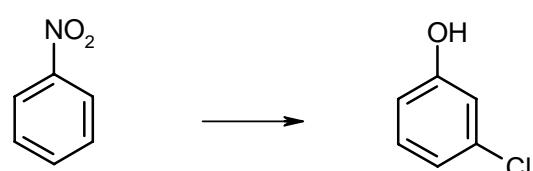


b)

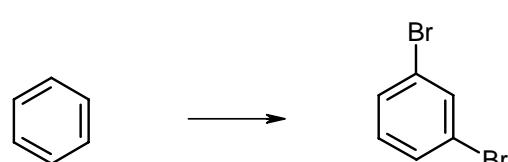


**Übung B34-2.** Wie können Sie die folgenden, mehrstufigen Umsetzungen erzielen?

a)

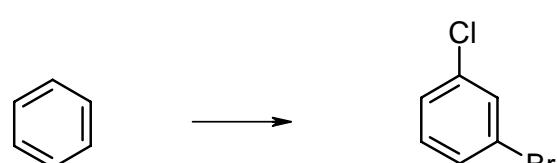


b)

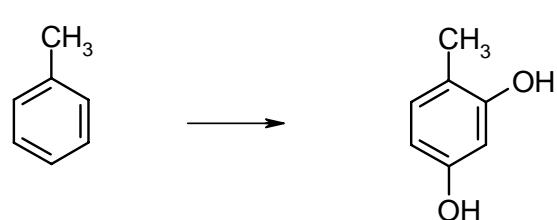


**Übung C34-1.** Wie können Sie die folgenden, mehrstufigen Umsetzungen erzielen?

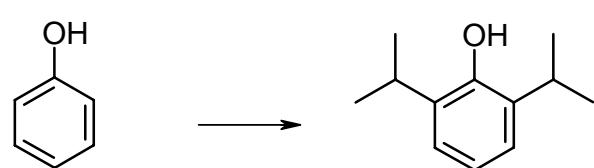
a)



b)

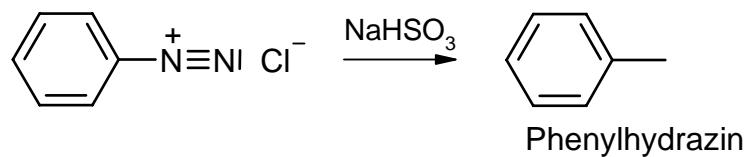


c)

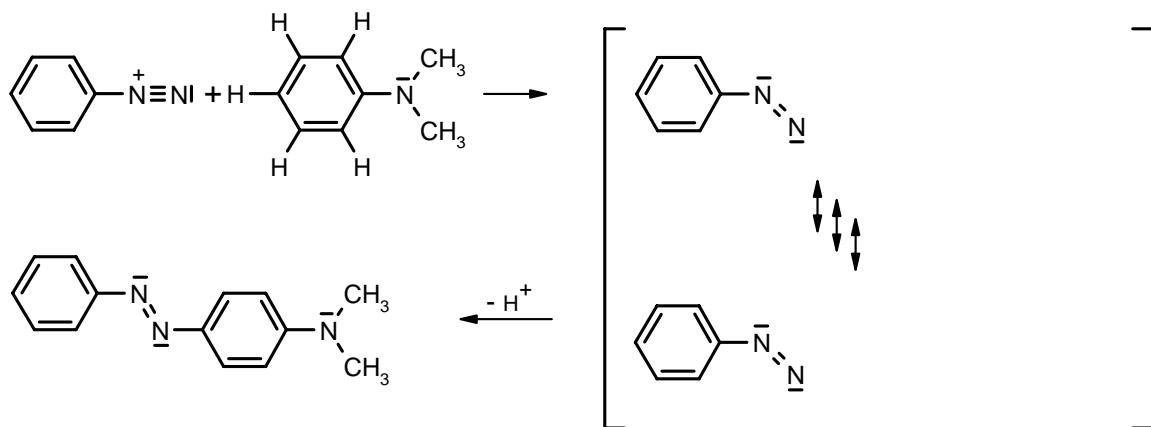


## Reaktionen unter Erhalt der Azo-Gruppierung

Phenylhydrazin durch Reduktion von Diazonium-Salzen

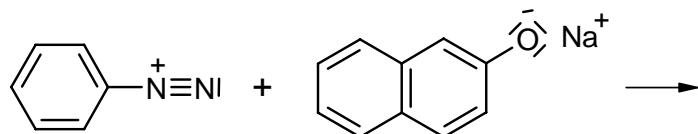


Azokupplungen sind elektrophile aromatische Substitutionen, bei denen die schwach elektrophilen Diazonium-Ionen an elektronenreichen Arenen (Phenolate und Aminoarene) angreifen.

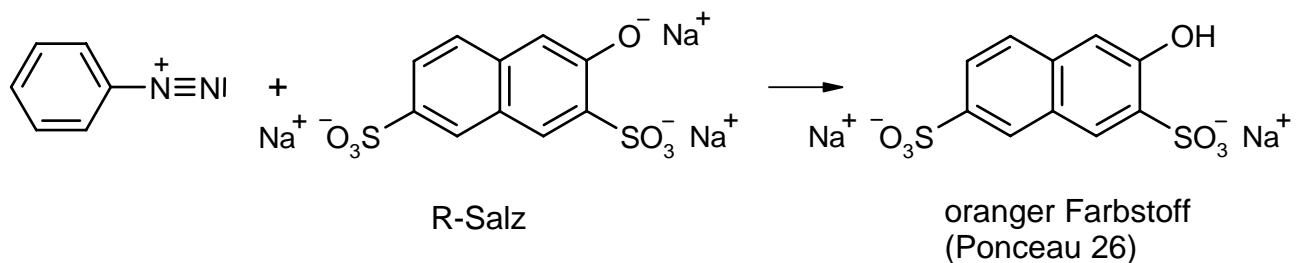


**Versuch:** Herstellung von Naphtholorange durch Kupplung des Benzoldiazoniumchlorids mit  $\beta$ -Naphthol.

**Übung A34-2.** Formulieren Sie die bei dem vorstehenden Versuch ablaufende Reaktion und begründen Sie, warum diese Azokupplung weder im neutralen oder sauren Milieu noch im stark basischen Milieu gelingt!



**Versuch:** Kupplung des Benzoldiazonium-Ions mit dem R-Salz (Natriumsalz der 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure)

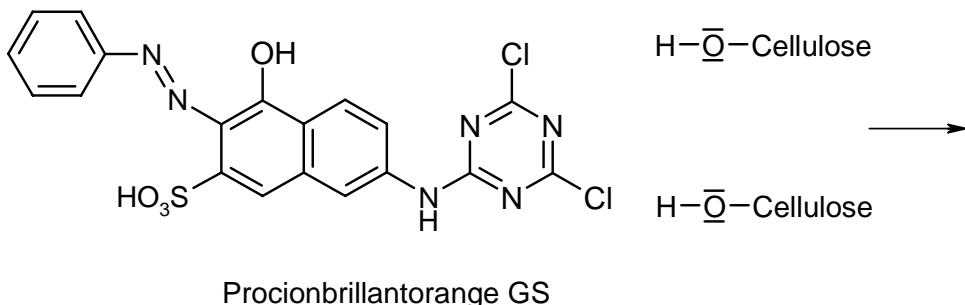


Die zwischen den aromatischen Ringen befindliche Azogruppe erfüllt die Funktion der farbgebenden Gruppe (chromophore Gruppe). Die Hydroxylgruppe beschleunigt die Kupplung und verleiht durch ihren Elektronenschub dem Farbstoff Intensität: Auxochrome Gruppe. Die anionischen Natriumsulfonatgruppen werden in saurer Lösung von den in diesem Milieu protonierten Aminogruppen der Proteinfasern von Wolle und Seide gebunden. Es entsteht eine Ionenbindung.

Zum Färben von Baumwolle verwendet man **Substantivfarbstoffe**. Hierbei handelt es sich um große, weitgehend planare Moleküle, die in die Faser diffundieren und dort schwer auswaschbare Assoziate bilden.

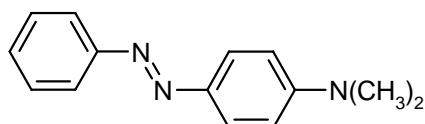
Bei den **Entwicklungsfarbstoffen** (Eisfarben) tritt die Kupplungskomponente in die Fibrillen der Faser ein. Der unlösliche Farbstoff entsteht in den Fibrillen der Fasern.

**Reaktivfarbstoffe** werden durch kovalente Bindungen an die Faser gebunden und sind daher besonders waschecht. Z. B.

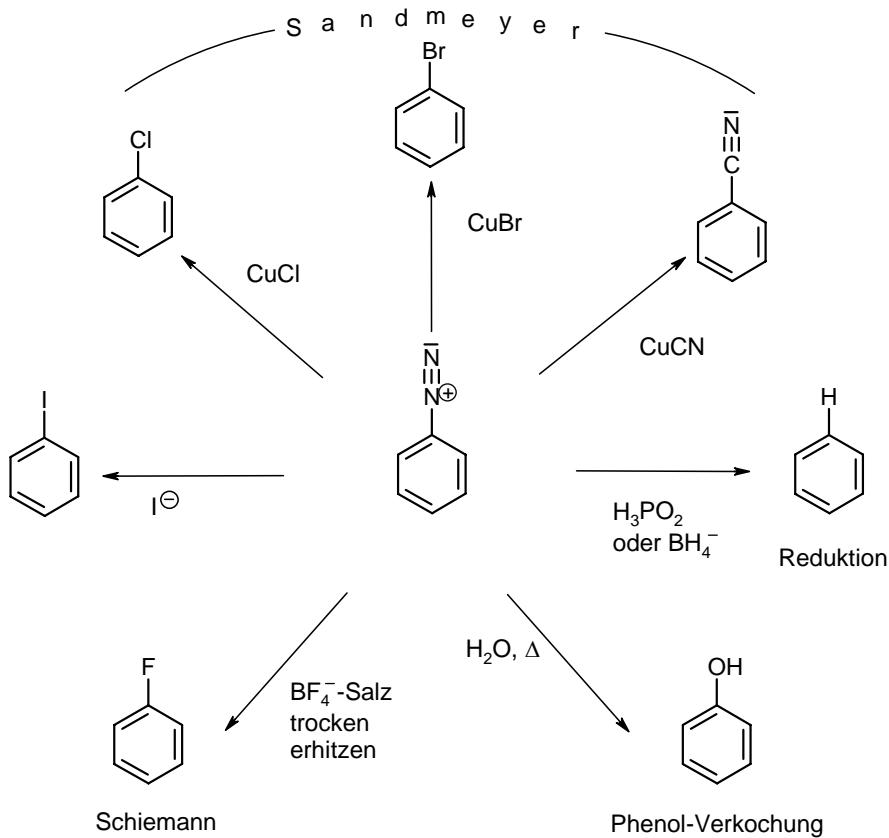


In einer nucleophilen aromatischen Substitution ersetzen die HO-Gruppen der Cellulose die Chloratome im Triazinrest

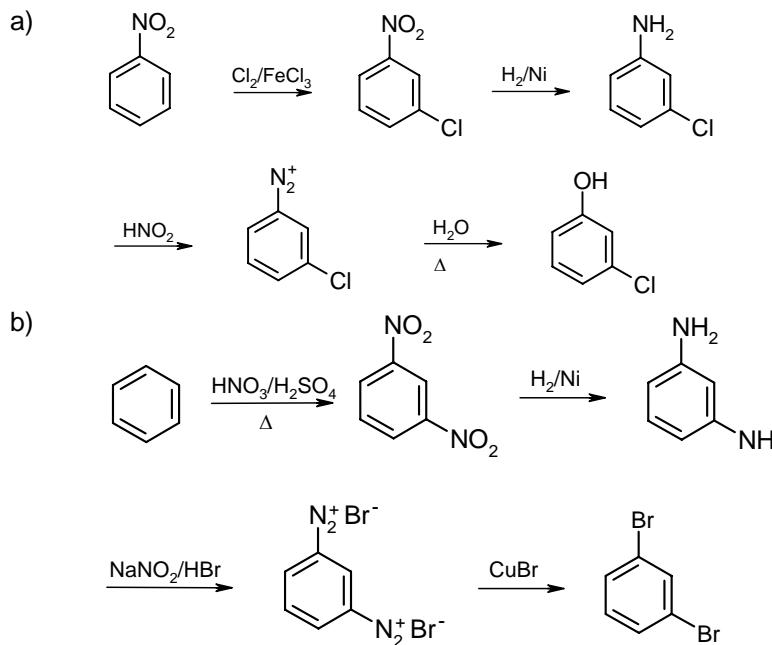
**Übung B34-3.** Schlagen Sie ein Verfahren vor, um aus Anilin den Azofarbstoff „Buttergelb“ herzustellen.



## Lösung zu Übung B34-1:

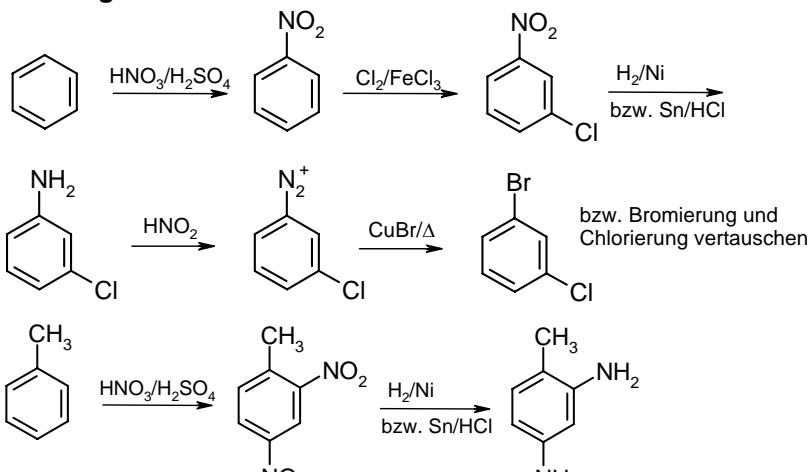


## Lösung zu Übung B34-2:

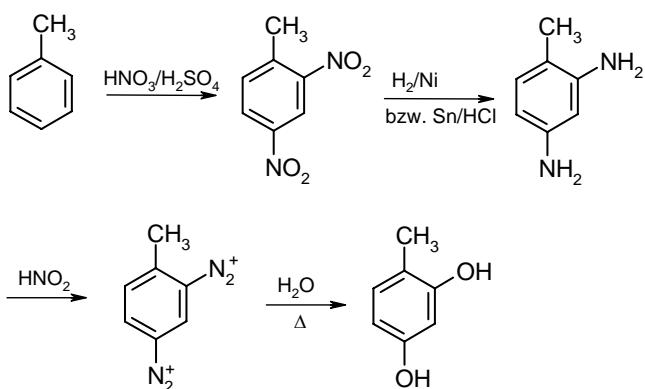


**Lösung zu Übung C34-1:**

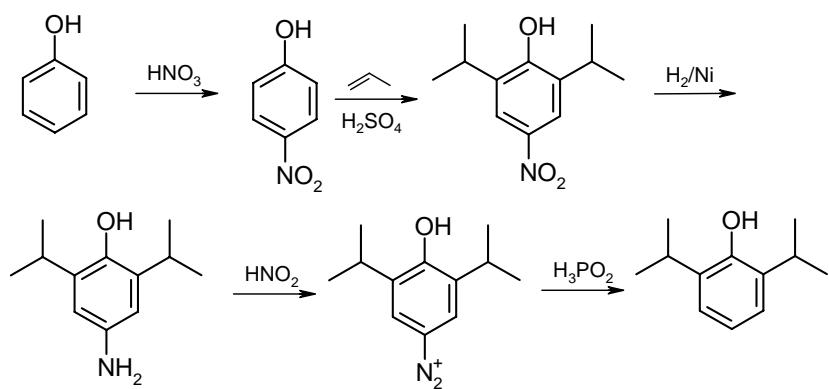
a)



b)



c)



**Lösung zu Übung B34-3:**

