

Die Beeinflussung des *o/p*-Verhältnisses bei Azokupplungen mit 1-Naphthylamin in nichtwässrigen Medien

K. Brederick, B. Gülec und B. Helfrich

Institut für Textil- und Faser-chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80, FRG

(Received 2 September 1986; accepted 3 October 1986)

ZUSAMMENFASSUNG

1-Naphthylamin kuppelt mit Diazonium-Ionen unter üblichen Bedingungen im wässrigen Medium überwiegend in der 4-Position. Es wurde untersucht, wie das o/p-Verhältnis bei dieser Kupplungsreaktion in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu beeinflussen ist. Es zeigte sich, daß Diazonium-Ionen in Lösungsmitteln mit äußerst geringer Donor-jedoch mittlerer Acceptorwirkung, wie 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan, mit 1-Naphthylamin deutlich stärker in der 2-Position reagieren als dies in Lösungsmitteln relativ hoher Basizität aber auch in Lösungsmitteln mit sowohl geringen Donor- und Acceptoreigenschaften, wie Tetrachlorkohlenstoff, der Fall ist. Durch Zusatz von Carbonsäuren mit pK_a -Werten ≤ 2 , wie Dichlor- und Trichloressigsäure, zu den Lösungsmitteln geringer Basizität konnte das o/p-Verhältnis erheblich gesteigert werden. Unter diesen Bedingungen reagieren verschiedene substituierte Benzoldiazonium-tetrafluorborate zu ca. 90% in der o-Position. Es zeigte sich, daß die intermediäre Bildung von 1-Naphthylammonium-carboxylaten für die überraschend hohe Selektivität der Azokupplung in der o-Position eine entscheidende Rolle spielt. Eine ähnliche Reaktionsweise ergab sich auch für 1-Naphthylammonium-dihydrogenphosphat und -toluolsulfonat, nicht jedoch für das 1-Naphthylammonium-chlorid.

SUMMARY

The azo coupling reaction of 1-naphthylamine with diazonium ions under normal conditions in aqueous media occurs predominantly in the 4-position. A

study has been made showing how the o/p ratio of this reaction can be influenced in non-aqueous media. It has been found that diazonium ions react with 1-naphthylamine in solvents with extremely low donor but medium acceptor properties, such as 1,2-dichloroethane and dichloromethane, with higher yields in the 2-position than is the case in solvents with relative high basicity, and also in solvents with both low donor and acceptor numbers, such as carbon tetrachloride. By the addition of carboxylic acids with pK_a values ≤ 2 , such as dichloro- and trichloro-acetic acid, to the solvents with extremely low basicity, the o/p ratio could be clearly increased. Under these conditions, various substituted benzenediazonium tetrafluoroborates react with yields of about 90% in the o-position. It has been found that the intermediate formation of 1-naphthylammonium carboxylates plays a decisive role in the surprisingly high selectivity of azo coupling at the 2-position. The reaction proceeds in a similar manner with 1-naphthylammonium dihydrogenphosphate and toluene sulfonate, but not however with the 1-naphthylammonium chloride.

1 EINFÜHRUNG

Azokupplungsreaktionen mit Hydroxyl- und Amino-substituierten Benzol- und Naphthalin-derivaten finden durch den dirigierenden Einfluß der Substituenten in *o*- und/oder *p*-Position statt. Von wissenschaftlichem und praktischem Interesse ist die Beeinflussung des *o/p*-Verhältnisses, wobei Faktoren wie Art der Diazo- und Kupplungs-komponente, Basen-art und -konzentration, Reaktionsmedium und Reaktionstemperatur eine Rolle spielen.¹ 1-Naphthylamin und 1-Naphthol kuppeln unter üblichen Bedingungen im wäßrigen Medium überwiegend in 4-Stellung. Daneben entstehen auch wechselnde Mengen an 2-Azo- und 2,4-Disazo-Verbindungen.² Es gelang bisher noch nicht diese Azokupplung weitgehend in die 2-Position zu lenken. Wir fanden nun bei Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel Bedingungen, unter denen eine hohe Selektivität für die *o*-Kupplung möglich ist.³⁻⁶ Im folgenden beschreiben wir zunächst die von uns beim 1-Naphthylamin durchgeführten Untersuchungen und die dabei erhaltenen Ergebnisse.

2 EXPERIMENTELLES

Benzoldiazonium-tetrafluorborate

Die Herstellung erfolgte nach üblicher Vorschrift.⁷

1-Naphthylammonium-Salze

1-Naphthylammonium-dichloracetat

0·143 g (1 mmol) 1-Naphthylamin in 10 ml Dichlormethan wurden mit 0·387 g (3 mmol) Dichloressigsäure versetzt. Nach 4 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Dichloracetat abgesaugt, mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute 0·197 g (72%); Schmp. 136°C (Lit.⁸ 136°C).

1-Naphthylammonium-trichloracetat

Aus 0·143 g (1 mmol) 1-Naphthylamin und 0·49 g (3 mmol) Trichloressigsäure analog obiger Vorschrift. Ausbeute 0·303 g (99%); Schmp. 153°C (Lit.⁸ 173°C).

$C_{12}H_{10}Cl_3NO_2$ (304·6) Ber.: C, 47·02; H, 3·29; Cl, 34·70; N, 4·57.
Gef.: C, 46·85; H, 3·36; Cl, 34·90; N, 4·35%.

1-Naphthylammonium-trifluoracetat

Aus 0·143 g (1 mmol) 1-Naphthylamin und 0·342 g (3 mmol) Trifluoressigsäure analog obiger Vorschrift. Ausbeute 0·256 g (99%); Schmp. 145°C.

$C_{12}H_{10}F_3NO$ (257·2) Ber.: C, 56·04; H, 3·29; N, 5·45.
Gef.: C, 55·99; H, 3·89; N, 5·45%.

1-Naphthylammonium-hydrogenoxalat

Eine Lösung von 0·286 g (2 mmol) 1-Naphthylamin in 10 ml Dichlormethan wurde mit einer Lösung von 0·54 g (6 mmol) Oxalsäure in 5 ml Wasser versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Hydrogenoxalat wurde abgesaugt, mit Dichlormethan gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute 0·287 g (61·5%); Schmp. 179°C (Zers.).

$C_{12}H_{11}NO_4$ (233·2) Ber.: C, 61·80; H, 4·76; N, 6·00.
Gef.: C, 61·60; H, 4·77; N, 5·88%.

1-Naphthylammonium-p-toluolsulfonat

Eine Lösung von 2·853 g (15 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ml Dichlormethan/Toluol (1:1) wurde mit 0·715 g (5 mmol) 1-Naphthylamin in 5 ml Dichlormethan versetzt und das ausgefallene Sulfonat nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur abgesaugt. Es wurde mit Toluol und Diethylether gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute 3·02 g (91%); Schmp. 251°C (Zers.).

$C_{17}H_{17}NO_3S$ (315·4) Ber.: C, 64·74; H, 5·43; N, 4·44.
Gef.: C, 64·52; H, 5·21; N, 4·53%.

1-Naphthylammonium-dihydrogenphosphat

0.429 g (3 mmol) 1-Naphthylamin in 10 ml Dichlormethan wurden mit 2 ml (6 mmol) 85 proz. Phosphorsäure in 10 ml Ethanol versetzt und die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Dihydrogenphosphat wurde abgesaugt, mit wenig Diethylether gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute 0.448 g (62%); Schmp. 212–214°C (Zers.).

$C_{10}H_{12}NO_4P$ (241.2)	Ber.:	C, 49.80; H, 5.01; N, 5.80; P, 12.84.
	Gef.:	C, 49.62; H, 5.16; N, 5.54; P, 13.10%.

1-Naphthylammonium-chlorid

0.429 g (3 mmol) 1-Naphthylamin in 10 ml Dichlormethan wurden mit 15 ml 37 proz. wäßriger Salzsäure in 30 ml Ethanol versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Chlorid wurde abgesaugt, jeweils zweimal mit wenig Ethanol und Diethylether gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute 0.33 g (61.5%); Subl. ab 230°C.

$C_{10}H_{10}ClN$ (179.6)	Ber.:	C, 66.86; H, 5.61; N, 7.80; Cl, 19.73.
	Gef.:	C, 66.61; H, 5.56; N, 7.63; Cl, 19.99%.

4-Phenylazo-1-naphthylamine

Die Darstellung dieser Verbindungen für Vergleichs- und Eich-zwecke erfolgte durch übliche Kupplungsreaktionen.² Die Reinheit der erhaltenen 4-Phenylazo-1-naphthylamine, deren charakteristische Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind, wurde durch DC und Schmp. überprüft.

2-Phenylazo-1-naphthylamine

Die Darstellung erfolgte nach der unten angegebenen allgemeinen Vorschrift durch Umsetzung von Diazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthylamin in Dichlormethan in Gegenwart von Dichlor- bzw. Trichlor-essigsäure (vgl. Tab. 6). Die Reinigung und die Abtrennung von *p*-Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Laufmittel s. unten) vorgenommen. Durch DC, Schmp. und gegebenenfalls Elementaranalyse wurde die Reinheit der Verbindungen sichergestellt, deren charakteristische Daten in Tabelle 1 enthalten sind.

Durchführung der Kupplungsreaktionen von Benzoldiazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthylamin bzw. 1-Naphthylammonium-Salzen in organischen Lösungsmitteln sowie Bestimmung des *o/p*-Verhältnisses

0.143 g (1 mmol) 1-Naphthylamin wurden in 10 ml Lösungsmittel (vgl. Tab. 2–6) gelöst und gegebenenfalls die in Tabelle 4–6 aufgeführten Carbonsäuren in den angegebenen Mengen zugesetzt. Erfolgte die Umsetzung

TABELLE I
Charakteristische Daten von 2- und 4-Phenylazo-1-naphthylaminen

Phenylazo-1-naphthylamin	Schmp. (°C)	$\lambda_{\max}(nm)^{a,c}$	ϵ^c	Analyse (%)		
				C	H	N
2-Phenylazo-	149 (Lit. ⁹ 161)	470	14 623	Ber.: 77.65 Gef.: 77.54	5.30 5.59	16.99 16.60
4-Phenylazo-	123 (Lit. ⁹ 125)	438	22 772	—	—	—
2-(4-Methylphenylazo)-	126 (Lit. ⁹ 126)	469	15 625	—	—	—
4-(4-Methylphenylazo)-	149 (Lit. ⁹ 149)	435	21 859	—	—	—
2-(2-Methylphenylazo)-	126	470	16 361	Ber.: 78.13 Gef.: 77.97	5.74 5.73	16.07 16.02
2-(4-Methoxyphenylazo)-	151 (Lit. ⁹ 151)	469	15 625	—	—	—
4-(4-Methoxyphenylazo)-	126 (Lit. ⁹ 125)	435	24 846	—	—	—
2-(4-Chlorphenylazo)-	171 (Lit. ⁹ 172)	480	17 797	—	—	—
4-(4-Chlorphenylazo)-	192 (Lit. ⁹ 191)	458	25 549	—	—	—
2-(2-Chlorphenylazo)-	159	480	15 652	Ber.: 68.21 Gef.: 67.25	4.29 4.77	14.91 14.35
4-(2-Chlorphenylazo)-	133 (Lit. ¹⁰ 129)	455	25 141	—	—	—
2-(4-Nitrophenylazo)-	190 (Lit. ¹¹ 193)	520 ^b	21 345	—	—	—
4-(4-Nitrophenylazo)-	240 (Lit. ¹⁰ 248)	515 ^b	21 585	—	—	—

^a in Methanol.^b in Aceton.^c Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Modell 125 aufgenommen.

mit 1-Naphthylammonium-Salzen als Kupplungskomponente (vgl. Tab. 7), so wurden 1 mmol des Salzes in feingepulverter Form in Dichlormethan suspendiert. Nach kurzem Rühren wurde jeweils 1 mmol der Diazonium-tetrafluorborate zugegeben und das heterogene Gemisch bei Raumtemperatur gerührt, bis kein Diazoniumsalz mehr nachweisbar war. Dies variierte von wenigen Stunden bis zu vielen Tagen (vgl. Tab. 2–7). Danach wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäureethylester versetzt, im Scheidetrichter einmal mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung und zweimal mit Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in 200 ml Aceton in einem Meßkolben gelöst und zur Bestimmung von *o*- und *p*-Produkt 0,5 ml bei dem Nitrophenylazo-1-naphthylamin-Produktgemisch bzw. 1 ml bei den übrigen Kupplungsprodukten über eine Kieselgelsäule (Größe C, Kieselgel 60, Merck) getrennt. Als Laufmittel dienten für Nitrophenylazo-1-naphthylamine Chloroform/Toluol/Aceton (8:6:1). Die erste Fraktion enthält das *o*-Isomere, die zweite das *p*-Isomere. Bei den übrigen Kupplungsansätzen wurde zuerst das *o*-Produkt mit Tetrachlorkohlenstoff/Toluol (5:1) und dann das *p*-Produkt mit Chloroform/Toluol/Aceton (8:6:1) eluiert. Beide Fraktionen wurden zur Trockene eingeeengt, in 50 ml Aceton (Nitrophenylazo-1-naphthylamine) bzw. 100 ml Methanol (alle übrigen Phenylazo-1-naphthylamine) gelöst und die Farbstoffmenge UV/VIS-spektroskopisch anhand einer Eichkurve bestimmt. 2,4-Disazoverbindungen wurden im allgemeinen nur in unbedeutender Menge gefunden.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bisher bekannt gewordene Kupplungsreaktionen von 1-Naphthylamin mit Benzoldiazonium-tetrafluorborat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ließen vermuten, daß der Lösungsmiteinfluß auf das *o/p*-Verhältnis nicht sehr groß ist.¹² Die Ausbeuten an 2-Azoverbindung lagen jeweils nur bei 5–10%.

Wir haben bei unseren Untersuchungen zunächst die Reihe der Lösungsmittel erweitert und Diazonium-Ionen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt. Tabelle 2 enthält Ergebnisse der Kupplung von 4-Methylbenzoldiazonium-tetrafluorborat mit 1-Naphthylamin in verschiedenen Lösungsmitteln.

Es zeigte sich, daß in protischen und aprotischen Lösungsmitteln mit relativ hohen Donorzahlen der Anteil an *o*-Kupplungsprodukt sehr niedrig ist und vergleichbar mit dem Ergebnis einer Kupplung in Wasser (Tab. 2, Nr. 1–6). Dieser Befund steht im Einklang damit, daß Lösungsmittel relativ

TABELLE 2
Einfluß des Lösungsmittels auf die Kupplung von 4-Methylbenzoldiazonium-tetrafluorborat mit 1-Naphthylamin

Nr.	Lösungsmittel	Produktverteilung (Mol-%)		Gesamtausbeute (%)	Reaktionszeit	AN ^a	DN ^a
		2-	4-				
1	Wasser	11.1	88.9	97	2 h	54.8	18.0
2	Methanol	11.4	88.6	99	6 h	41.3	19.0
3	Ethanol	12.2	87.8	99	6 h	37.1	19.0
4	Isopropanol	12.0	88.0	91	6 h	35.5	—
5	Dimethylsulfoxid	10.8	89.2	99	8 h	19.3	29.8
6	Tetrahydrofuran	11.8	88.2	87	2 d	8.0	20.0
7	Acetonitril	26.2	72.8	99	8 h	18.9	14.1
8	Tetrachlorethylen	11.2	88.8	88	22 d	—	—
9	Tetrachlorkohlenstoff	13.0	87.0	91	12 d	8.6	—
10	Toluol	25.6	74.4	99	6 d	3.3	4.6
11	Chloroform	59.0	41.0	92	12 d	23.1	—
12	Dichlormethan	61.1	38.9	99	8 h	20.4	1.2
13	1,1,2,2-Tetrachlorethan	61.8	38.2	89	20 d	—	—
14	1,2-Dichlorethan	63.0	37.0	88	13 d	16.7	0.0

^a Acceptor- und Donor-zahlen der Lösungsmittel.^{13,14}

hoher Basizität als Protonenacceptoren für das σ -Zwischenprodukt der Kupplungsreaktion wirken,¹⁵ was die Reaktion zum 4-Isomeren, die einer Basenkatalyse unterliegt,¹² begünstigt. Da die Reaktion in der 2-Position wohl nicht basenkatalysiert verläuft,¹² konnte eine Zunahme an 2-Azoverbindung in Lösungsmitteln geringer Basizität erwartet werden. Daß dies nicht unbedingt der Fall ist, zeigten die Kupplungsergebnisse in Lösungsmitteln mit sehr geringen Donor- und Acceptor-eigenschaften wie Tetrachlorkohlenstoff (Tab. 2, Nr. 8, 9). Auf der anderen Seite hatte jedoch die Verwendung von Lösungsmitteln äußerst geringer Basizität und mittlerer Acceptorwirkung, wie Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan, eine auffällige Erhöhung des *o*-Anteils zur Folge (Tab. 2, Nr. 11–14).

Welchen Einfluß die Elektrophilie der Diazokomponente auf das *o/p*-Verhältnis in dem für die *o*-Kupplung günstigen Medium Dichlormethan hat, zeigt Tabelle 3. Erwartungsgemäß sinkt mit zunehmender Reaktivität des Diazonium-Salzes der *o*-Anteil.

Aufgrund der Ergebnisse lag es nahe, bei den Lösungsmitteln geringster Donorwirkung durch geeignete Zusätze die Acceptorwirkung zu erhöhen, um damit eventuell eine Steigerung der *o*-Ausbeute zu erzielen. Hierfür wurden Carbonsäuren unterschiedlicher Acidität ausgewählt. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse solcher Kupplungsreaktionen von 4-Methylbenzoldiazonium-tetrafluorborat mit 1-Naphthylamin in Dichlormethan. Man sieht, daß der *o*-Anteil durch einen geringen Zusatz von Carbonsäuren mit pK_a -Werten ≤ 2 deutlich erhöht wird.

Die starke Zunahme des *o/p*-Verhältnisses insbesondere durch den Zusatz von Halogenessigsäuren wurde bei allen Lösungsmitteln ohne Donoreigenschaft beobachtet (Tab. 5). Diese Wirkung blieb jedoch erwartungsgemäß in relativ basischen Lösungsmitteln aus, wie dies am Beispiel von Isopropanol in Tabelle 5 ersichtlich ist.

Bei der Verwendung verschieden substituierter Benzoldiazonium-tetrafluorborate zeigte sich, daß mit zunehmender Reaktivität der Diazonium-Salze für eine möglichst hohe *o*-Ausbeute mehr Carbonsäurezusatz und/oder die Verwendung von Säuren höherer Acidität erforderlich ist (Tab. 6).

Insgesamt ergab sich, daß die Kupplung nicht zu reaktionsfähiger Diazonium-Salze unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen mit 1-Naphthylamin zu *ca.* 90% in der *o*-Position erfolgt. Bemerkenswert ist aber auch der hohe *o*-Anteil von nahezu 80%, der bei der Kupplung mit *p*-Nitrobenzoldiazonium-Salz erzielt wird, wobei festgehalten werden muß, daß im wäßrigen Medium die gleiche Kupplung praktisch selektiv in der *p*-Position stattfindet.¹⁷ Erwähnenswert ist auch die Tatsache, daß in vielen Fällen durch den Carbonsäurezusatz die Geschwindigkeit der Kupplung deutlich erhöht wird (vgl. Tab. 5). Dies hängt damit zusammen, daß die

TABELLE 3

Substituenteneinfluß bei der Kupplung substituierter Benzoldiazonium-tetrafluorborate mit 1-Naphthylamin in Dichlormethan

$\begin{array}{c} R-C_6H_4-N_2^+ BF_4^- \\ R \end{array}$	Produktverteilung (Mol-%) Phenylazo-1-naphthylamin		Gesamtausbeute ^a (%)
	2-	4-	
4-CH ₃ O	69.8	30.2	99
4-CH ₃	60.2	39.8	99
4-Cl	38.1	61.9	95
2-Cl	24.2	75.8	89
4-NO ₂	12.9	87.1	82

^a Die Reaktionszeit betrug 16 h bei Raumtemperatur.

Löslichkeit der in den wenig polaren Lösungsmitteln schwerlöslichen Diazonium-tetrafluorborate durch Komplexbildung mit den Halogenessigsäuren verbessert wird.⁵

Es stellt sich die Frage, wie die *o*-dirigierende Wirkung des Halogenessigsäure-Zusatzes zu verstehen ist. Wir fanden, daß die intermediäre Bildung eines 1-Naphthylammonium-carboxylats eine entscheidende Rolle spielt. Läßt man nämlich solche isolierten Salze mit Diazonium-tetrafluorboraten in wenig polaren Lösungsmitteln, z.B. Dichlormethan, reagieren, so findet ebenfalls die Kupplung bevorzugt in der *o*-Position statt (Tab. 7). Es zeigte sich weiter, daß auch andere 1-Naphthylammoniumsalze, wie das Dihydrogenphosphat und das *p*-Toluolsulfonat, eine erhöhte *o*-Ausbeute ergeben, überraschenderweise nicht jedoch das Chlorid (Tab. 7). Bei diesen Salzen verlief allerdings die Umsetzung so langsam, daß nur die reaktiveren Diazonium-Salze in größerem Umfang reagierten.

Insgesamt zeigte sich, daß die Azokupplung mit 1-Naphthylamin dann bevorzugt in der *o*-Position verläuft, wenn intermediär sich zunächst bestimmte Naphthylammoniumsalze bilden, die dann mit Diazonium-Ionen in Lösungsmitteln sehr geringer Donorwirkung zur Reaktion gebracht werden. Als besonders günstig hierfür hat sich bisher die Salzbildung mit Halogenessigsäuren erwiesen. Diese Säuren besitzen die notwendige Acidität und ihre Naphthylammoniumsalze weisen auch eine gewisse Löslichkeit in den wenig polaren Lösungsmitteln auf.⁵ Die Diazonium-Ionen können mit den über Wasserstoffbrücken verbundenen Naphthylammonium-carboxylat-Kontaktionenpaaren in der 2- oder 4-Position des Naphthalinringes reagieren, indem die Ammoniumgruppe gleichzeitig ein Proton an das Carboxylatanion überträgt. Für die Abspaltung des Protons aus der C-H Bindung der gebildeten σ -Zwischenstufe kommt

TABELLE 4
Einfluß eines Zusatzes von Carbonsäuren auf die Kupplung von 4-Methylbenzoldiazonium-tetrafluorborat mit 1-Naphthylamin in Dichlormethan

Carbonsäure ^a	pK_a^b	Produktverteilung (Mol-%)		Gesamtausbeute (%)	Reaktionszeit
		(4-Methylphenylazo)-1-naphthylamin			
		2-	4-		
Essigsäure	4.76	60.2	39.8	99	16 h
Monochloressigsäure	2.86	63.1	36.9	98	16 h
Maleinsäure	1.92	71.0	29.0	99	16 h
Dichloressigsäure	1.29	81.5	18.5	93	7 d
Trichloressigsäure	0.65	88.9	11.1	99	16 h
		89.1	10.9	99	16 h

^a 3 Äquiv. bezogen auf die Kupplungskomponente.

^b pK -Wert in Wasser.¹⁶

TABELLE 5

Einfluß eines Zusatzes von Dichloressigsäure auf die Kupplung von 4-Methylbenzoldiazonium-tetrafluorborat mit 1-Naphthylamin in verschiedenen Lösungsmitteln

Reaktionsmedium	Produktverteilung (Mol-%) (4-Methylphenylazo)-1-naphthylamin		Gesamtausbeute (%)	Reaktionszeit
	2-	4-		
Isopropanol	12.0	88.0	91	6 d
Isopropanol + DCE ^a	10.7	89.3	99	3 d
Tetrachlorkohlenstoff	13.0	87.0	91	12 d
Tetrachlorkohlenstoff + DCE	87.9	12.1	99	16 h
Toluol	25.6	74.4	99	6 d
Toluol + DCE	87.6	12.4	99	16 h
1,2-Dichlorethan	63.0	37.0	88	13 d
1,2-Dichlorethan + DCE	85.5	14.5	97	7 d
Dichlormethan	61.1	38.9	99	2 h
Dichlormethan + DCE	89.7	10.3	99	8 h

^a DCE (= Dichloressigsäure), 3 Äquiv. bezogen auf 1-Naphthylamin.

TABELLE 6
 Kupplung verschiedener Benzoldiazonium-tetrafluorborate mit 1-Naphthylamin in Dichlormethan in Gegenwart von Halogenessigsäuren

$R-C_6H_4-N_2^+BF_4^-$ R	Halogenessigsäure	Produktverteilung (Mol-%) Phenylazo-1-naphthylamin			Gesamtausbeute (%)
		2-	4-		
4-CH ₃ O	Dichloressigsäure (3 Äquiv. ^a)	91.3	8.7		99
4-CH ₃	Dichloressigsäure (3 Äquiv.)	88.9	11.1		99
2-CH ₃	Dichloressigsäure (3 Äquiv.)	99.0	1.0		60
H	Dichloressigsäure (3 Äquiv.)	87.0	13.0		93
4-Cl	Trichloressigsäure (6 Äquiv.)	92.5	7.5		95
2-Cl	Trichloressigsäure (6 Äquiv.)	90.5	9.5		99
4-NO ₂	Trichloressigsäure (100 Äquiv.)	77.8	22.2		99 ^b

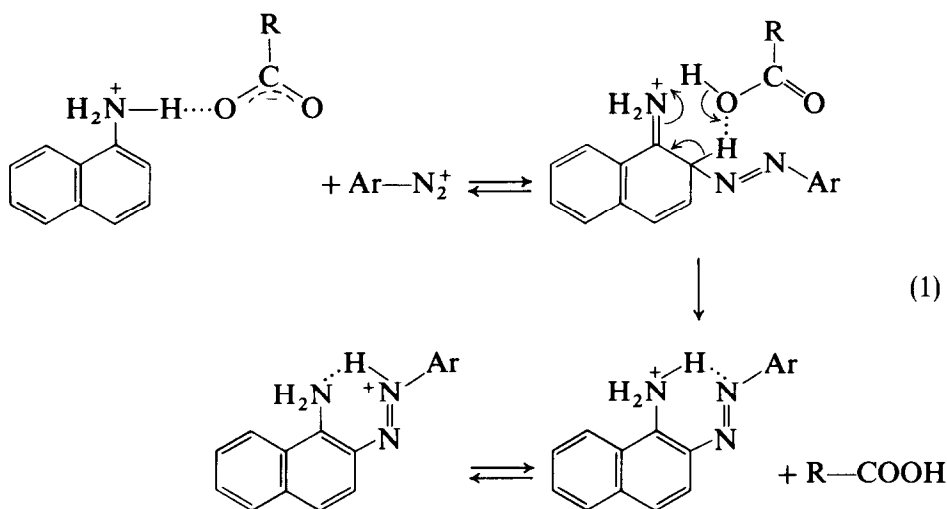
^a Bezogen auf 1-Naphthylamin.

^b Die Reaktionszeit betrug hier 4 d, sonst jeweils 16 h bei Raumtemperatur.

TABELLE 7
Kupplung von Benzoldiazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthylammonium-Salzen in Dichlormethan

Diazokomponente $4-R-C_6H_4-N_2^+BF_4^-$ R	Kupplungskomponente $C_{10}H_7-1-NH_3^+X^-$ X	Produktverteilung (Mol-%) Phenylazo-1-naphthylamin		Gesamtausbeute (%)	Reaktionszeit
		2-	4-		
CH ₃	Cl ₂ CH—COO ⁻	80.3	19.7	99	16 h
CH ₃	HOOC—COO ⁻	83.3	16.7	77	19 d
CH ₃	F ₃ C—COO ⁻	84.3	15.7	99	16 h
CH ₃	Cl ₃ C—COO ⁻	89.3	10.7	99	16 h
Cl	HOOC—COO ⁻	90.6	9.4	81	18 d
Cl	4-CH ₃ —C ₆ H ₄ —SO ₃ ⁻	83.1	16.9	79	62 d
Cl	H ₂ PO ₄ ⁻	83.7	16.3	77	18 d
Cl	Cl ⁻	43.5	56.5	93	20 d
NO ₂	H ₂ PO ₄ ⁻	49.8	50.2	99	12 d
NO ₂	Cl ⁻	12.9	87.1	82	5 d

weder das Lösungsmittel (keine Basizität) noch Naphthylamin (liegt als Salz vor) in Betracht. Vielmehr muß ein intramolekularer Protonentransfer zum Amino- bzw. Azastickstoff erfolgen. Dies wird durch einen 6-gliedrigen ringförmigen Übergangszustand erleichtert, in welchem die gebildete Carbonsäure gleichzeitig als Protonen -acceptor und -donator fungiert (Schema 1). Dies begünstigt die *o*-Kupplung, wie es auch für die Wirkung von Wasser als Base diskutiert wird.¹⁸ In ähnlicher Weise dürften auch andere Sauerstoffsäuren, wie die Phosphorsäure und Sulfonsäuren, wirken, nicht jedoch Chlorwasserstoff. Außerdem ist anzunehmen, daß die Spaltung der C-H Bindung im σ -Komplex infolge des in der *o*-Stellung stärker wirkenden induktiven Effekts der Ammoniumgruppe dort leichter als in der *p*-Position erfolgt.¹⁸



Die bisherigen Untersuchungen haben zu einer auch präparativ interessanten Methode zur Darstellung von 2-Aryldiazo-1-naphthylaminen geführt, wobei die exakte mechanistische Deutung dieser selektiven *o*-Kupplung noch aussteht. Weitere Modifizierungen dieser Verfahrensweise sind denkbar. Beispielsweise könnte man auch die Diazotierung schon im organischen Lösungsmittel vornehmen und dann die Kupplungsreaktion ohne intermediäre Isolierung der Diazokomponente direkt anschließen.

ANMERKUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die Förderung unserer Arbeit.

LITERATUR

1. H. Zollinger, *Azo and diazo chemistry*, S.253. New York, Interscience (1961).
2. K. H. Schündehütte, in *Methoden der organischen Chemie*, Bd X/3, Houben-Weyl, S. 253, 271. Stuttgart, Georg Thieme Verlag (1965).
3. K. Brederick, S. Karaca und B. Gülec (Bayer AG), Ger. Offen. DE 3229413 (1984); *Chem. Abstr.*, **100**, 176456a (1984).
4. K. Brederick, S. Karaca und B. Gülec (Bayer AG). Ger. Offen. DE 3238907 (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 8706j (1984).
5. B. Gülec, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart 1985.
6. K. Brederick, B. Gülec und S. Karaca, Vortrag, 9. *Internationales Farbensymposium*, Engelberg (Schweiz), 1985.
7. G. Balz und G. Schiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1186 (1927).
8. A. S. Wheeler und S. C. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1094 (1925).
9. H. S. Turner, *J. Chem. Soc.*, 2282 (1949).
10. J. Tröger und R. Schäfer, *J. Prakt. Chem.*, **113**, 268 (1926).
11. E. R. Ward, B. D. Pearson und P. R. Wells, *J. Soc. Dyers Col.*, **75**, 484 (1959).
12. Y. Hashida, S. Kataoka und K. Matsui, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1213 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 113314n (1975).
13. U. Mayer, *Coordination Chem. Rev.*, **21**, 159 (1976).
14. R. W. Soukup, *Chemie in unserer Zeit*, **17**, 129 (1983).
15. Y. Hashida, F. Tanabe und K. Matsui, *Nippon Kagaku Kaishi*, 865 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 185321s (1980).
16. H. Beyer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. 201, 234. Stuttgart, S. Hirzel Verlag (1978).
17. B. I. Stepanov, *Tr. Mosk. Khim.-Teknol. Inst.*, **52**, 134 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 95574f (1968).
18. O. A. Stamm und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1955 (1957).