

Die Beeinflussung des *o/p*-Verhältnisses bei Azokupplungen mit 1-Naphthol in nichtwäßrigen Medien

K. Bredereck, B. Güleç, B. Helfrich und S. Karaca

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

(Received 28 April 1987; accepted 7 May 1987)

ZUSAMMENFASSUNG

1-Naphthol kuppelt mit Aryldiazonium-Ionen unter üblichen Bedingungen in Wasser überwiegend in der 4-Position. Es wurde untersucht, ob und wie das o/p-Verhältnis bei dieser Kupplungsreaktion in nichtwäßrigen Medien zu beeinflussen ist. Es zeigte sich, daß eine starke Einflußnahme auf das o/p-Verhältnis in Medien sehr geringer oder fehlender Donoreigenschaften, wie Dichlormethan, möglich ist. Einen großen Einfluß hat dabei das Gegenion im Diazoniumsalz. Während z.B. Diazonium-chloride und -bromide mit 1-Naphthol in Dichlormethan fast selektiv in der p-Position kuppeln, verläuft die Reaktion von Diazonium-carboxylaten, besonders von Halogenessigsäure-haltigen Diazonium-halogenacetaten bevorzugt in der o-Position, wobei teilweise o-Ausbeuten von >90% erhalten wurden. Die Kupplungsreaktionen in Dichlormethan wurden mit Diazonium-tetrafluorboraten durchgeführt, die durch Anionenaustausch im Lösungsmittel solubilisiert wurden. Außerdem wurden Diazoniumsalze aus wäßriger Lösung durch Flüssig-Flüssig-Phasentransferreaktion im Wasser-Dichlormethan-Zweiphasensystem mit 1-Naphthol in der organischen Phase gekuppelt, wobei Zusätze von Halogenessigsäuren als Transferagenzien sich auf die Kupplungsgeschwindigkeit und die o-Ausbeute günstig auswirkten.

SUMMARY

The azo-coupling reaction of 1-naphthol with arenediazonium ions under normal conditions in aqueous solution occurs predominantly in the 4-position.

A study has been made of how the o/p-ratio of this coupling reaction can be influenced in non-aqueous media. It has been found that in a medium of extremely low donor properties, such as dichloromethane, the counterion of the diazonium salt can strongly influence the o/p-ratio. While diazonium chlorides and bromides for instance couple almost exclusively in the 4-position, the reaction with diazonium carboxylates, especially with diazonium haloacetates containing haloacetic acid, occurs predominantly in the 2-position, partly with yields of >90%. The coupling reactions in dichloromethane were performed with diazonium tetrafluoroborates solubilised by anion exchange. Moreover, diazonium salts from aqueous solution were coupled by a liquid-liquid phase transfer reaction with 1-naphthol in the organic phase using the two-phase water-dichloromethane system. Here the addition of haloacetic acids as transfer agents accelerated the reaction and was favourable for the o-yield.

1 EINFÜHRUNG

Die Beeinflussung des *o/p*-Verhältnisses bei Azokupplungsreaktionen mit Hydroxyl- und Amino-substituierten Benzol- und Naphthalin-derivaten ist von wissenschaftlichem und praktischem Interesse. Kürzlich berichteten wir über Möglichkeiten, die Kupplungsreaktion mit 1-Naphthylamin, die im wäßrigen Medium unter üblichen Bedingungen überwiegend in *p*-Position erfolgt, mit hoher Selektivität in die *o*-Position zu lenken.¹ Dies ist z.B. dann der Fall, wenn Diazonium-tetrafluorborate in nichtwäßrigen Lösungsmitteln mit fehlender oder nur sehr geringer Donorwirkung, wie Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan, mit geeigneten, intermediär gebildeten 1-Naphthylammoniumsalzen reagieren. Dabei sind für die Salzbildung besonders Halogenessigsäuren günstig.

1-Naphthol kuppelt im wäßrigen Medium ebenfalls überwiegend in der 4-Stellung. Daneben entstehen auch wechselnde Mengen an 2-Azo- und 2,4-Disazo-Verbindungen.² Durch Zusatz von Glyzerin und Kohlenhydraten ließ sich der *o*-Anteil geringfügig erhöhen.³ Eine Ausnahme stellt die bevorzugte *o*-Kupplung von Diazophenolen mit 1-Naphthol bei hohen pH-Werten dar, die auf das Vorliegen der sehr langsam kuppelnden Chinondiazide zurückgeführt wird.⁴ Wir fanden, daß Azokupplungen mit 1-Naphthol in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen, wobei sich das Diazoniumsalz zunächst in der wäßrigen und 1-Naphthol in der organischen Phase befinden, eine überraschend hohe Selektivität für die *o*-Position zeigen können.⁵ Im folgenden berichten wir über weitergehende Untersuchungen, wie bei Kupplungsreaktionen mit 1-Naphthol das *o/p*-Verhältnis in nichtwäßrigen Medien zu beeinflussen ist.

2 EXPERIMENTELLES

2.1 Benzoldiazonium-tetrafluorborate

Die Herstellung erfolgte nach üblicher Vorschrift.⁶

2.2 4-Chlorbenzoldiazonium-trifluoracetat-trifluoressigsäure

(a) 4-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluorborat (1·132 g; 5 mmol) wurden in 50 mL Dichlormethan zusammen mit 2·85 g (25 mmol) Trifluoressigsäure unter Rühren gelöst. Nach Zusatz von 0·66 g (5 mmol) trockenem, pulverisiertem Natriumacetat wurde 2 h gerührt und das ausgefallene Natriumtetrafluorborat abgesaugt, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Ausb. 0·48 g (86%). Das Filtrat wurde i.Vak. zur Trockene eingengt, wobei der ölige Rückstand kristallisierte. Nach Waschen mit Petrolether (tiefsiedend), wenig Chloroform und Petrolether wurden 1·133 g (76%) 4-Chlorbenzoldiazonium-trifluoracetat-trifluoressigsäure vom Schmp. 75°C erhalten.

$C_{10}H_5ClF_6N_2O_4$ (333·6) Ber.: C 32·76 H 1·38 N 7·67 Cl 9·67 F 31·09
Gef.: C 32·80 H 1·42 N 7·57 Cl 9·68 F 30·94

(b) Die Darstellung von 4-Chlorbenzoldiazonium-trifluoracetat-trifluoressigsäure erfolgte auch durch Diazotierung in Wasser unter Zusatz von Trifluoressigsäure und Natriumnitrit-Lösung.⁷

2.3 Kupplung von Benzoldiazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthol in Dichlormethan unter Zusatz von Transferagenzien (Tabelle 2)

Diazonium-tetrafluorborat (1 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan unter Zusatz von 1 mmol Transferagens (vgl. Tabelle 2) 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 0·144 g (1 mmol) 1-Naphthol erfolgte die Kupplungsreaktion unter Rühren während 24 h bei Raumtemperatur. Es wurde filtriert, der Rückstand mit Dichlormethan bis zur Farblosigkeit gewaschen und zur Bestimmung von *o*- und *p*-Produkt das Filtrat in einem 200 mL Meßkolben mit Dichlormethan aufgefüllt. Beim Nitrophenylazo-1-naphthol-Produktgemisch wurde nach dem Filtrieren mit DMF gewaschen und der Meßkolben mit DMF aufgefüllt.

2.4 Kupplung von Benzoldiazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthol in Dichlormethan unter Zusatz von Halogenessigsäuren (Tabelle 3)

Diazonium-tetrafluorborat (1 mmol) wurde in 100 mL Dichlormethan unter Zusatz der in Tabelle 3 angegebenen Menge an Halogenessigsäure *ca* 5 min

gerührt, wobei die Diazoniumsalze mehr oder weniger in Lösung gingen. Anschließend wurden 0·144 g (1 mmol) 1-Naphthol und nach 30 min Rühren 0·082 g (1 mmol) fein zerriebenes Natriumacetat zugesetzt und 24 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Abschn. 2.3. Bei der Kupplungsreaktion mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz unterblieb der Zusatz von Natriumacetat. Hier betrug die Reaktionszeit 5 d.

2.5 Kupplung von 4-Chlorbenzoldiazonium-trifluoracetat-trifluoressigsäure mit 1-Naphthol in Dichlormethan (Tabelle 4)

(a) 4-Chlorbenzoldiazonium-trifluoracetat-trifluoressigsäure (0·334 g; 1 mmol) wurden in 100 mL Dichlormethan gelöst und nach Zusatz von 0·144 g (1 mmol) 1-Naphthol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Bestimmung der *o*- und *p*-Ausbeute wurde der Ansatz in einem 200 mL Meßkolben mit Dichlormethan aufgefüllt.

(b) 4-Chloranilin (0·127 g; 1 mmol) wurden in 5 mL Dichlormethan mit 0·285 g (2·5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt (Niederschlag) und bei 0–5°C durch tropfenweise Zugabe von 0·117 g (1 mmol) Isoamylnitrit in 5 mL Dichlormethan diazotiert. Es wurden nochmals 0·285 g (2·5 mmol) Trifluoressigsäure und anschließend 0·144 g (1 mmol) 1-Naphthol in 5 mL Dichlormethan zugesetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie oben.

(c) 4-Chloranilin (0·127 g; 1 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan mit 0·285 g (2·5 mmol) Trifluoressigsäure, 0·069 g (1 mmol) Natriumnitrit und 0·144 g (1 mmol) 1-Naphthol versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Weitere Aufarbeitung s. Abschn. 2.3.

2.6 Kupplung von Benzoldiazoniumsalzen mit 1-Naphthol im Wasser-Dichlormethan-Zweiphasensystem (Tabelle 5)

Eine Lösung von 2 mmol Anilinderivat in 5 mL Wasser und 1·5 mL Salzsäure (18·4 Gew.-%) wurde unter äußerer Kühlung bei 0–5°C mit einer Lösung von 0·138 g (2 mmol) Natriumnitrit in 8·5 mL Wasser diazotiert. Diese Diazoniumsalzlösung wurde dann zu einer Lösung von 0·288 g (2 mmol) 1-Naphthol und der in Tabelle 5 angegebenen Menge an Halogenessigsäure in 10 mL Dichlormethan in einem Erlenmeyer-Kolben (25 mL) langsam zugegeben und das heterogene Gemisch mit einem Magnetrührer mäßig schnell bei Raumtemperatur mehrere Stunden gerührt, bis die Diazoreaktion negativ war. Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt, gegebenenfalls die Wasserphase nochmals mit etwas Dichlormethan extrahiert, und die organische Phase i. Vak. am Rotationsverdampfer zur Trockene

eingengt. Zur Bestimmung des *o*- und *p*-Anteils wurde der Rückstand in 200 mL Dichlormethan in einem Meßkolben gelöst. Bei der Kupplung mit 4-Nitrobenzoldiazoniumsalz fällt ein Teil des Kupplungsproduktes aus, das abgesaugt wurde. Dieser Anteil wurde zusammen mit dem eingengten Dichlormethanextrakt in 200 mL DMF gelöst.

2.7 Bestimmung des Anteils an *o*- und *p*-Kupplungsproduktes

Von den durch Kupplungsreaktion erhaltenen 200 mL -Farbstofflösungen (s. Abschn. 2.3.–2.6.) wurde im allgemeinen 1 mL über eine Kieselgelsäule (Größe C, Kieselgel 60, Merck) mit dem Laufmittel Chloroform/Toluol/Aceton (8:6:1) getrennt. Die erste Fraktion enthält das *o*-Isomere, die zweite das *p*-Isomere. Beide Fraktionen wurden zur Trockene eingengt, in 100 mL Methanol bzw. 100 mL Aceton (vgl. Tabelle 1) gelöst und die Farbstoffmenge UV/VIS-spektroskopisch anhand einer Eichkurve bestimmt. 2,4-Disazoverbindungen wurden im allgemeinen nur in unbedeutender Menge gefunden.

2.8 Charakteristische Daten von 2- und 4-Phenylazo-1-naphtholen

Für Vergleichs- und Eichzwecke erfolgte die Herstellung der 4-Phenylazo-1-naphthole durch übliche Kupplungsreaktion,² der 2-Phenylazo-1-naphthole analog Abschn. 2.3.–2.6., wobei die Abtrennung des *p*-Produkts

TABELLE 1
Charakteristische Daten von 2- und 4-Phenylazo-1-naphtholen

<i>R</i> -1-naphthol <i>R</i>	Schmp. (°C)	λ_{\max} (nm) ^a	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
2-Phenylazo-	138 (Lit. 8a 138)	495 ^b	15 668
2-(4-Methylphenylazo)-	145 (Lit. 8b 145)	500	16 311
2-(2-Methylphenylazo)-	155 (Lit. 8c 156)	502	17 801
2-(4-Methoxyphenylazo)-	127 (Lit. 8d 127–128)	505	12 360
2-(2-Methoxyphenylazo)-	180 (Lit. 8e 180–181)	513	21 194
2-(4-Chlorphenylazo)-	187 (Lit. 8f 187)	495	20 679
2-(4-Nitrophenylazo)-	234 (Lit. 8g 234–235)	498 ^b	29 092
4-Phenylazo-	203 (Lit. 8h 205)	404 ^b	19 760
4-(4-Methylphenylazo)-	209 (Lit. 8i 209–210)	403	18 394
4-(2-Methylphenylazo)-	146 (Lit. 8j 146–147)	405	15 799
4-(4-Methoxyphenylazo)-	168 (Lit. 8k 168)	403	13 072
4-(2-Methoxyphenylazo)-	173 (Lit. 8l 173)	402	16 816
4-(4-Chlorphenylazo)-	234 (Lit. 8m 230)	414	19 986
4-(4-Nitrophenylazo)-	281 (Lit. 8m 282)	458 ^b	49 109

^a In Methanol.

^b In Aceton.

säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (s. Abschn. 2.7.) vorgenommen wurde. Durch DC und Schmp. wurde die Reinheit der Verbindungen, deren charakteristische Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind, sichergestellt. Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Modell 125 aufgenommen.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aufgrund unserer Untersuchungen über den Lösungsmiteleinfluß auf das *o/p*-Verhältnis bei der Kupplung von Diazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthylamin¹ konnte man erwarten, daß auch beim 1-Naphthol Lösungsmittel sehr geringer Donorstärke, z.B. Dichlormethan, die *o*-Kupplung begünstigen würden.

Läßt man 4-Methylbenzoldiazonium-tetrafluorborat mit 1-Naphthol in Dichlormethan reagieren, so wird tatsächlich ein hoher *o*-Anteil von *ca* 70% gefunden. Allerdings verläuft die Reaktion wegen der weitgehenden Unlöslichkeit des Diazoniumsalzes und der fehlenden Protonenacceptoreigenschaft des Lösungsmittels so langsam, daß nach 1 tägiger Reaktion Kupplungsprodukt nur in einer Ausbeute von 1% isoliert wurde (vgl. Tabelle 2). Der Zusatz von Pyridin oder Triethylamin als Protonenacceptor beschleunigt zwar die Reaktion, vermindert jedoch ganz erheblich die *o*-Ausbeute.

Wir untersuchten weiter, wie sich der Zusatz einiger für Diazonium-Ionen geeigneter Transferagenzien auf die Kupplungsreaktion auswirkt. Als Phasentransferagenzien kommen Kronenether^{9,10} und Polyethylenglykole¹⁰ in Frage, die über eine Komplexbildung mit dem Diazonium-Ion

TABELLE 2

Kupplung von Benzoldiazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthol in Dichlormethan in Gegenwart verschiedener Transferagenzien

$4-R-C_6H_4-N_2^+BF_4^-$ R	Transferagens	Produktverteilung (Mol %)		Gesamtaus- (%)
		Phenylazo-1-naphthol		
		2-	4-	
CH ₃	—	69.5	30.5	1
CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - SO ₃ ⁻ Na ⁺	14.6	85.4	78
CH ₃	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ Br ⁻	2.5	97.5	83
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ Cl ⁻	1.4	98.6	91
CH ₃	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ F ⁻ (H ₂ O) ₃	45.2	54.8	46
CH ₃	(CH ₃) ₄ N ⁺ CF ₃ CO ₂ ⁻	56.7	43.3	71
Cl	(CH ₃) ₄ N ⁺ CF ₃ CO ₂ ⁻	62.6	37.4	81
NO ₂	(CH ₃) ₄ N ⁺ CF ₃ CO ₂ ⁻	65.0	35.0	95

wirken.¹¹ Außerdem kann durch geeigneten Anionenaustausch eine Löslichkeit von Diazonium-Ionen in wenig polaren Lösungsmitteln erzielt werden, wie dies z.B. bei Zusatz von Tetramethylammonium-chlorid zu *p*-substituierten Benzoldiazonium-tetrafluorboraten gefunden wurde.¹² Auch ein Anionenaustausch unter Verwendung von Alkyl- und Arylsulfonaten^{5,13} und Tetra-(3,5-bis-trifluormethylphenyl)-borat¹⁴ ist geeignet Diazonium-Ionen in wenig polaren Lösungsmitteln zu lösen.

Wie Tabelle 2 zeigt, wird durch den Zusatz von Transferagenzien, die über einen Anionenaustausch wirken, die Kupplung der Diazonium-tetrafluorborate mit 1-Naphthol in Dichlormethan sehr stark beschleunigt. Interessant ist, daß für das *o/p*-Verhältnis das Gegenion im Diazoniumsalz eine wichtige Rolle spielt. Insbesondere Bromid und Chlorid lenken die Reaktion fast selektiv in die *p*-Position, während sich mit dem Trifluoracetat mehr als 50% *o*-Kupplungsprodukt ergaben (vgl. Tabelle 2). Da sich Tetraalkylammonium-fluoride nicht wasserfrei herstellen ließen,¹⁵ konnten wir nicht feststellen, ob hier der im Vergleich zur Verwendung von Tetraalkylammonium-chlorid oder -bromid relativ hohe *o*-Anteil mehr auf der Anwesenheit von Hydratwasser oder des Fluorid-Ions beruht.

Ausgehend von dem Befund, daß der Zusatz von Trifluoracetat als Transferagens, wodurch Diazonium-trifluoracetat in Lösung geht und kuppelt, eine günstige Wirkung auf die *o*-Ausbeute hat, untersuchten wir weiter das Kupplungsverhalten der Diazonium-tetrafluorborate bei Zusatz von Halogenessigsäuren (vgl. Tabelle 3). Dabei zeigte sich, daß die Löslichkeit der Diazonium-tetrafluorborate in Dichlormethan durch

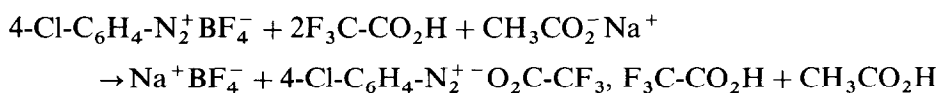
TABELLE 3

Kupplung von Benzoldiazonium-tetrafluorboraten mit 1-Naphthol in Dichlormethan in Gegenwart von Halogenessigsäuren

$R-C_6H_4-N_2^+ BF_4^-$ R	Halogenessigsäure	Produktverteilung (Mol %)		Gesamtaus- (%)
		Phenylazo-1-naphthol		
		2-	4-	
4-CH ₃ O	5 Äquiv. Cl ₂ CHCO ₂ H + 1 Äquiv. NaAc	95.3	4.7	79
2-CH ₃ O	5 Äquiv. Cl ₂ CHCO ₂ H + 1 Äquiv. NaAc	93.2	6.8	95
4-CH ₃	5 Äquiv. Cl ₂ CHCO ₂ H + 1 Äquiv. NaAc	96.2	3.8	82
2-CH ₃	5 Äquiv. Cl ₂ CHCO ₂ H + 1 Äquiv. NaAc	95.6	4.4	72
4-Cl	5 Äquiv. F ₃ CCO ₂ H + 1 Äquiv. NaAc	88.1	11.9	68
4-NO ₂	10 Äquiv. Cl ₃ CO ₂ H	89.0	11.0	49

Komplexbildung mit Halogenessigsäuren verbessert werden kann.¹⁶ Allerdings ist zur Beschleunigung der bei nicht zu reaktiven Diazonium-Ionen relativ langsamen Kupplungsreaktion der Zusatz von 1 Äquivalent Natriumacetat günstig. Beim 4-Nitrobenzoldiazoniumsalz kann dieser Zusatz unterbleiben. Insgesamt erfolgt auf diese Weise die Kupplung mit überraschend hoher Selektivität in der *o*-Position, insbesondere bei den weniger reaktiven Diazoniumsalzen (vgl. Tabelle 3).

Unter den Bedingungen einer Umsetzung von Diazonium-tetrafluorboraten in Gegenwart von Halogenessigsäuren und Natriumacetat in Dichlormethan gehen sicherlich relativ stabile Diazonium-halogenacetate, die 1 Äquivalent Halogenessigsäure im Komplex enthalten, in Lösung und kuppeln. So fanden wir, daß beim Rühren von 4-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluorborat in Dichlormethan in Gegenwart von Trifluoressigsäure und Natriumacetat Natriumtetrafluorborat ausgefällt wird und aus dem Filtrat 4-Chlorbenzol-diazonium-trifluoracetat-trifluoressigsäure kristallin zu isolieren ist.



Daß diese sauren Diazonium-halogenacetate mit 1-Naphthol in Dichlormethan bevorzugt in der *o*-Position kuppeln, zeigte sich auch bei Verwendung des durch Diazotierung von 4-Chloranilin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Trifluoressigsäure erhaltenen sauren Diazonium-trifluoracetats (vgl. Tabelle 4). Die Diazotierung des aromatischen Amins kann auch in Dichlormethan in Gegenwart der Halogenessigsäure durch Zugabe eines Nitrosierungsmittels, z.B. Isoamylnitrit oder pulverisiertes Natriumnitrit, erfolgen, worauf sich die Kupplung ohne Isolierung des Diazoniumsalzes anschließt. Allerdings waren hierbei die Kupplungsausbeuten bisher relativ gering (vgl. Tabelle 4).

TABELLE 4

Kupplung von 4-Chlorbenzoldiazonium-trifluoracetat-trifluoressigsäure mit 1-Naphthol in Dichlormethan

Herstellung der Diazokomponente	Produktverteilung (Mol %)		Gesamtausb. (%)
	(4-Chlorphenylazo)-1-naphthol 2-	4-	
Isoliertes Diazonium-carboxylat	91.7	8.3	82
Diazotierung in CH ₂ Cl ₂ mit			
Isoamylnitrit	90.1	9.9	33
Natriumnitrit	86.2	13.8	13

Schon früher hatten wir gefunden,⁵ daß in einem wäßrig-organischen Zweiphasensystem, wobei sich das auf übliche Weise durch Diazotierung in salzsaurer Lösung erhaltene Diazoniumsalz in der Wasserphase und 1-Naphthol in der organischen Phase befinden, bei nicht zu reaktiven Diazonium-Ionen eine überraschend hohe Selektivität für die Kupplung in der *o*-Position besteht. Bei dieser einfachen Verfahrensweise lagen allerdings die Ausbeuten maximal bei 20–40%, was u.a. daran liegt, daß bei der langsamen Kupplungsreaktion im Zweiphasensystem die Zersetzung des Diazoniumsalzes in der wäßrigen Phase mit der Kupplung konkurriert. Beim Versuch durch Zusatz von lipophilen Sulfonaten als Transferagenzien die Kupplung zu beschleunigen, wurden zwar höhere Kupplungsausbeuten erzielt, jedoch erfolgte die Kupplung jetzt überwiegend in der *p*-Position.⁵ Daraus ergab sich für uns ursprünglich die Vermutung, daß in dem Zweiphasensystem eine Grenzflächenkupplung für die Begünstigung der *o*-Position verantwortlich ist.

Es hat sich jetzt aber gezeigt, daß auch in Dichlormethan gelöste Diazoniumsalze mit bestimmten Anionen, z.B. Carboxylaten, bevorzugt in der *o*-Position kuppeln können (vgl. Tabellen 3 und 4), wodurch auch die Annahme einer Grenzflächenreaktion im Wasser-Dichlormethan-Zweiphasensystem als Ursache für die *o*-Kupplung unsicher geworden ist. Die Frage, ob möglicherweise der Transfer von Diazonium-Ionen mit hydratisierten Chlorid-Gegenionen in die organische Phase für die *o*-Kupplung verantwortlich ist, muß noch offen bleiben. Diazonium-chloride im wasserfreien Zustand kuppeln in Dichlormethan selektiv in der *p*-Position (vgl. Tabelle 2).

Aufgrund der Ergebnisse in Tabellen 3 und 4 lag es nahe, durch Zusatz von Halogenessigsäuren zur salzsaurer Diazoniumsalzlösung den Transfer von Diazonium-halogenacetaten in die organische Phase mit anschließender bevorzugter *o*-Kupplung zu ermöglichen. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, daß dies bei nicht zu reaktiven Diazoniumsalzen in schöner Weise klappt. Separate Extraktionsversuche bei Abwesenheit von 1-Naphthol ergaben, daß auch hier die sauren Diazonium-halogenacetate in die organische Phase übergehen. Das Ausbleiben einer bevorzugten *o*-Kupplung beim 4-Nitrobenzoldiazoniumsalz auch nach Zugabe von Trifluoressigsäure ist u.a. darauf zurückzuführen, daß hier die Extraktion des Diazonium-trifluoracetats nicht erfolgt und die Kupplung wohl überwiegend in der Wasserphase stattfindet.

Insgesamt zeigte sich, daß bei der Azokupplung mit 1-Naphthol das *o/p*-Verhältnis dann sehr stark beeinflußt werden kann, wenn die Reaktion in Medien fehlender oder nur sehr geringer Donorwirkung erfolgt. Einen entscheidenden Einfluß hat dabei das Anion des Diazoniumsalzes. Während Diazonium-chloride und -bromide fast selektiv in der *p*-Position kuppeln,

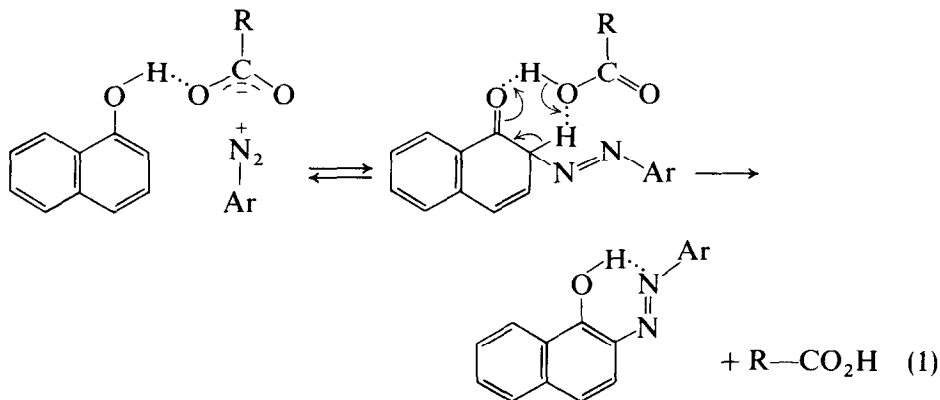
TABELLE 5

Kupplung von Benzoldiazoniumsalzen mit 1-Naphthol im Wasser-Dichlormethan-Zweiphasensystem

$R-C_6H_4-$ $N_2^+ Cl^-$ R	<i>Transferagens</i>	<i>Produktverteilung (Mol %)</i>		<i>Gesamtausb.</i> (%)
		<i>Phenylazo-1-naphthol</i>		
		2-	4-	
H	—	95.2	4.8	35
H	Cl ₂ CH—CO ₂ H	90.1	9.9	91
4-CH ₃ O	—	97.3	2.7	25
4-CH ₃ O	Cl ₂ CH—CO ₂ H	94.1	5.9	81
2-CH ₃ O	Cl ₂ CH—CO ₂ H	95.2	4.8	81
4-CH ₃	—	96.4	3.6	39
4-CH ₃	Cl ₂ CH—CO ₂ H	96.0	4.0	82
2-CH ₃	Cl ₂ CH—CO ₂ H	97.1	2.9	62
4-Cl	F ₃ C—CO ₂ H	93.2	6.8	65
4-NO ₂	F ₃ C—CO ₂ H	14.9	85.1	89

verläuft die Reaktion der Diazonium-carboxylate, vornehmlich der sauren Diazonium-halogenacetate, bevorzugt in der *o*-Position, insbesondere bei nicht zu reaktiven Diazoniumsalzen.

Eine exakte mechanistische Deutung dieser interessanten selektiven *o*-Kupplung beim 1-Naphthol steht noch aus. Wir nehmen an, daß durch Wasserstoffbrücken-Bildung zwischen der Hydroxygruppe des 1-Naphthols und dem Carboxylat-Anion des Diazoniumsalzes sich primär ein Addukt bildet, in dem durch Protonenübertragung auf das Carboxylat-Anion gleichzeitig sich das Diazonium-Kation in der nahen *o*-Position anlagert (vgl. Schema 1). Da für die Abspaltung des Protons aus der C-H-Bindung der gebildeten σ -Zwischenstufe das unpolare Reaktionsmedium nicht



geeignet ist, muß ein intramolekularer Protonentransfer zum Carbonylsauerstoff erfolgen. Dies wird durch einen 6-gliedrigen ringförmigen Übergangszustand erleichtert, in welchem die gebildete Carbonsäure gleichzeitig als Protonen-acceptor und -donator fungiert (Schema 1). In ähnlicher Weise wird auch die Wirkung von Wasser als Base diskutiert.¹⁷ Diese die *o*-Kupplung begünstigenden Verhältnisse sind nicht gegeben bei Reaktionsmedien mit Donoreigenschaften und in unpolaren Medien bei Diazoniumsalzen, deren Gegenionen die oben diskutierte Vororientierung der Reaktionspartner und den intramolekularen Protonentransfer nicht begünstigen, wozu Bromide und Chloride gehören. Wir fanden auch, daß Diazoniumchloride selbst in Gegenwart von Halogenessigsäuren noch überwiegend in der *p*-Position kuppeln.

ANMERKUNG

Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Förderung der Arbeit.

LITERATUR

1. K. Brederick, B. Güleç und B. Helfrich, *Dyes and Pigments*, **8**, 265 (1987).
2. K. H. Schündehütte, in *Methoden der organischen Chemie*, Bd X/3, Houben-Weyl, S. 271. Stuttgart, Georg Thieme Verlag (1965).
3. B. I. Stepanov und L. N. Ogoleva, *J. Org. Chem. USSR*, **2**, 103 (1966).
4. H. Zollinger, *Azo and diazo chemistry*, S. 256. New York, Interscience (1961).
5. K. Brederick und S. Karaca, *Tetrahedron Lett.*, 3711 (1979).
6. G. Balz und G. Schiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1186 (1927).
7. M. Stacey und J. C. Tatlow (National Research Development Corp.), Brit. Pat. 761054 (1957); *Chem. Abstr.*, **51**, 9688a (1957).
8. *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Bd. 16, 4. Aufl., (a) E III, S. 123; (b) S. 153; (c) S. 152; (d) E I, S. 251; (e) E I, S. 250; (f) E I, S. 248; (g) S. 151; (h) S. 154; (i) S. 157; (j) E III, S. 127; (k) E I, S. 153; (l) E I, S. 252; (m) E III, S. 126. Berlin, Springer-Verlag.
9. G. W. Gokel und D. J. Cram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 481 (1973).
10. E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, J. L. Tarnowski, S. S. Moore und D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 2564 (1977).
11. R. A. Bartsch und I. W. Yang, *Tetrahedron Lett.*, 2503 (1979).
12. S. H. Korzeniowski und G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.*, 1637 (1977).
13. M. Ellwood und J. Griffiths, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 181 (1980).
14. H. Kobayashi, T. Sonoda und H. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 579 (1981).
15. R. K. Sharma und J. L. Frey, *J. Org. Chem.*, **48**, 2112 (1983).
16. B. Güleç, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart 1985.
17. O. A. Stamm und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1955 (1957).