

IPSO-SUBSTITUTION UND ARYLAZO-UMLAGERUNG  
BEI DER CHLORIERUNG VON 4-ARYLAZO-1-NAPHTHOLEN

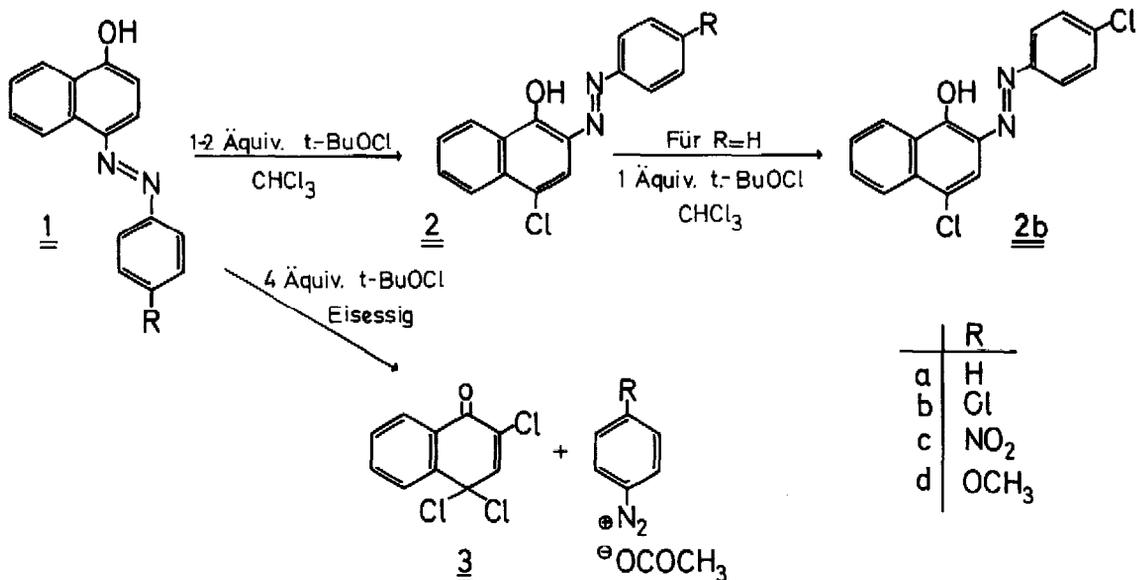
K. Brederick<sup>x</sup> und R. Schoner

Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart

D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55, Germany

(Received in Germany 17 September 1976; received in UK for publication 26 October 1976)

Im Rahmen unserer Arbeiten zum Problemkreis "Chlorechtheit von Färbungen" untersuchen wir die Reaktionsweise von Azofarbstoffen mit chlorierenden Agenzien. Wir fanden, daß bei Umsetzungen von Hydroxydiarylazoverbindungen mit tert.-Butylhypochlorit Kernchlorierung unter Erhaltung der Azogruppe, Arylazosubstitution und Arylazoumlagerung stattfinden können, wobei der Reaktionsverlauf von der Konstitution der Azoverbindung und den Reaktionsbedingungen abhängt. Es gab bisher schon Anhaltspunkte dafür, daß Umsetzungen von Hydroxy- und Aminodiarylazoverbindungen mit elektrophilen Reaktionspartnern unter Umständen unter Verdrängung eines Aryldiazoniumrestes verlaufen können<sup>1-7</sup>. Eine dabei ebenfalls mögliche Arylazoumlagerung, ausgelöst durch ipso-Angriff des Elektrophils, ist praktisch nicht bekannt geworden. In ganz geringem Umfang wurde eine säurekatalysierte Azoumlagerung bei 4-Phenylazo-1-naphthol-3-sulfonsäure in das 2-Isomere beobachtet<sup>8</sup>. Wir konnten jetzt am Beispiel der Chlorierung von 4-Phenylazo-1-naphthol 1 zeigen, daß bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen ipso-Substitution und Arylazoumlagerung in hohem Ausmaß möglich sind.



Die 4-Phenylazo-1-naphthole 1a - b reagieren in Chloroform bei 0° bis 10°C mit tert.-Butylhypochlorit (1:1-stöchiometrisches Verhältnis der Reaktionspartner) innerhalb kurzer Zeit praktisch quantitativ zu den 4-Chlor-2-phenylazo-1-naphtholen 2a (Schmp. 163°C) und 2b (Schmp. 182°C). Bei 1c macht sich die elektronenziehende Wirkung der p'-NO<sub>2</sub>-Gruppe bemerkbar; die Reaktion verläuft langsamer und zur optimalen Umlagerung in 2c (Schmp. 252°C) wird ein gewisser Überschuß an tert.-Butylhypochlorit (ca. 2 mol) benötigt. Verbindung 1d reagiert rasch, aber nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird 2d (Schmp. 160°C) nur zu ca. 30% isoliert. Daneben entsteht in größerer Menge 4-Chlor-1-naphthol. Die Struktur der Umlagerungsprodukte 2, die bisher in der Literatur nicht beschrieben sind, wurde durch Elementaranalysen, spektroskopische Untersuchungen sowie durch Vergleich mit den durch Kupplung der entsprechenden Diazoniumsalze mit 4-Chlor-1-naphthol erhaltenen Azoverbindungen sichergestellt.

Interessant ist, daß die Bildung von 2-Chlor-4-phenylazo-1-naphtholen nicht beobachtet wurde, d.h. die direkte o-Chlorierung von 1 findet nicht statt und auch eine Wanderung von Chlor aus einem zunächst vermutlich intermediär entstehenden ipso-Additionsprodukt in die 2-Position unterbleibt. Ebenfalls bleibt eine Chlorierung der Phenylazogruppe von 1a in p'-Stellung aus. Wird allerdings 1a mit einer 2 bis 3fach molaren Menge tert.-Butylhypochlorit umgesetzt, so wird nach der Umlagerung die gebildete stabilere o-Hydroxyazoverbindung 2a unter Bildung von 2b in p'-Stellung chloriert (Ausb. 65%). Über den Mechanismus der Umlagerung von 1 in 2 in Chloroform läßt sich z.Z. noch keine endgültige Aussage machen. In Eisessig als Lösungsmittel, in dem die Umlagerung von 1a - c zu 2a - c ebenfalls beobachtet wurde, allerdings weniger glatt, dürfte der Arylazorest intermediär unter Bildung von Aryldiazoniumacetat eingefangen werden, worauf dann Neukupplung in 2-Stellung erfolgt. Im Falle der Umsetzung von 1d mit tert.-Butylhypochlorit in Eisessig entsteht nur 4-Chlor-naphthol-(1) und p-Methoxybenzoldiazonium-acetat<sup>9)</sup>. Bei Einwirkung von überschüssigem tert.-Butylhypochlorit auf die Azoverbindung 1 findet sowohl in Chloroform als auch in Eisessig eine vollständige Arylazoverdrängung unter Bildung von 1,4,4-Trichlor-1-oxo-1,4-dihydronaphthalin (3) statt. Wir fanden weiter, daß das Reaktionsverhalten der 4-Phenylazophenole bei Umsetzung mit tert.-Butylhypochlorit wesentlich komplexer ist. Es entstehen im allgemeinen jeweils mehrere Reaktionsprodukte, deren Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen abhängt<sup>10)</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) O. Schmidt, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 3201 (1905).
- 2) M.P. Schmidt, J. Prakt. Chem. 85, 235 (1912).
- 3) R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 574, 184 (1951).
- 4) E. Nöbling u. E. Grandmougin, Ber. Deut. Chem. Ges. 24, 1601 (1891).
- 5) S.A. Filippuichev u. M.A. Chekalin, Anilinokras. Prom. 5, 76 (1935) [C.A. 29, 5087 (1935)].
- 6) B.A. Geller, Z. Obsc. Chim. 28, 1944 (1958).
- 7) N.J. Bunce, J.C.S. Perkin I, 1974, 942.
- 8) H. Zollinger u. O.A. Stamm, Helv. Chim. Acta 40, 1955 (1957).
- 9) Nachweis durch Kupplung mit dem 4-Chlor-naphthol-(1) zu 2d in alkalischer Lösung.
- 10) Z.B. reagiert 4-Phenylazophenol mit äquimolarer Menge t-BuOCl in CHCl<sub>3</sub> bei 0°C zu vier Azoverbindungen: 2,4-Bis-(phenylazo)- (Hauptprodukt), 2-Chlor-4,6-bis-(phenylazo)-, 2-Chlor-4-phenylazo- und 4-Chlor-2-phenylazo-phenol.