

BEEINFLUSSUNG DES O/P-VERHÄLTNISSSES BEI AZOKUPPLUNGEN MIT 1-NAPHTHOL
DURCH GRENZFLÄCHENREAKTION

K. Brederick und S. Karaca

Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55, Germany

Summary: At the interface of water-organic two-phase systems benzenediazonium salts couple with 1-naphthol preferentially at the 2-position.

Bei Azokupplungen findet die Beeinflussung des Isomerenverhältnisses großes Interesse. So werden im allgemeinen für Handelsazofarbstoffe o-Hydroxy- und o-Aminoazoverbindungen bevorzugt. Das o/p-Verhältnis bei Azokupplungen und Faktoren, die es beeinflussen, sind deshalb auch verschiedentlich untersucht worden ^{1,2)}. Unter der Annahme, daß bei Azokupplungen ein hohes Maß an Selektivität durch Orientierung der Reaktanden an Grenzflächen wäßrig-organischer Zweiphasensysteme möglich sein sollte, wählten wir als Modellreaktion für solche Untersuchungen die Kupplung von Benzoldiazonium-Salzen mit 1-Naphthol. Diese Kupplungskomponente reagiert normalerweise mit einfachen Arendiazonium-Salzen in saurer und schwach alkalischer Lösung fast ausschließlich zu 4-Arylazo-1-naphtholen. Oberhalb pH 10 nimmt der Anteil an 2-Isomeren etwas zu, gleichzeitig entsteht aber in vergleichbarer Menge auch 2,4-Disazoverbindung ^{2,3)}. Nur mit 2-Hydroxy-diazoniumverbindungen können im stark alkalischen Gebiet überwiegend o-Kupplungsprodukte erhalten werden ²⁾.

Wir fanden jetzt, daß Azokupplungen mit 1-Naphthol unter bestimmten Bedingungen in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen, wobei Diazoniumsalz in der wäßrigen, 1-Naphthol in der organischen Phase sich befinden, bevorzugt zu 2-Arylazo-1-naphtholen führen können (Tabelle). Eine solche hohe Selektivität der Kupplung für die 2-Position konnte bisher bei diesen Reaktanden durch keine andere Maßnahme erzielt werden. Verschiedene Einflußfaktoren, die wir untersucht haben, deuten darauf hin, daß dieses überraschende Ergebnis auf einer Grenzflächenreaktion beruht. Dabei dürfte wohl eine Orientierung der 1-Naphthol-Moleküle in der Grenzfläche, indem die polaren Hydroxygruppen zur Wasserphase weisen, eine Rolle spielen. Diazonium-Ionen reagieren in der Grenzfläche Wasser/organische Phase aufgrund dieser Orientierung bevorzugt mit der der Hydroxygruppe im 1-Naphthol-Molekül benachbarten 2-Position.

Die Bedeutung der Grenzflächenreaktion für das Reaktionsergebnis wird dadurch unterstrichen, daß der Anteil an 4-Arylazo-Isomeren immer dann ansteigt, wenn ein Übertritt eines Reaktanden in die andere Phase möglich ist und damit die Kupplung zumindestens teilweise unter homogenen Reaktionsbedingungen abläuft. So spielt u.a. die Auswahl der organischen Phase eine Rolle (Tab.a-d), wobei sich Dichlormethan in einigen Fällen als günstig erwiesen hat und unter den in der Tabelle angegebenen Reaktionsbedingungen ausschließlich o-Kupplung beobachtet wurde (Tab.d-f). Bei der Kupplung mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid scheint einer der Reaktanden etwas in die andere Phase überzutreten, was sich in einer verstärkten p-Kupplung bemerkbar macht (Tab.g), die allerdings weniger ausgeprägt ist, wenn man das Zweiphasensystem

nicht rührt, sondern unter gelegentlichem Schütteln stehen läßt (Tab.h). Auch der Zusatz von Cosolventien und Transfer-Katalysatoren (Aniontenside) begünstigt die p-Kupplung bei allerdings erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit. Dies zeigte sich u.a. bei der Zugabe von Dodecylbenzolsulfonat bzw. alkyliertem Naphthalinsulfonat (^R Nekal BX), die Diazonium-Ionen aus der wäßrigen Phase in die organische Phase überführen (Tab.i).

Insgesamt zeigen diese ersten Ergebnisse, daß Azokupplungen an Grenzflächen wäßrig-organischer Zweiphasensysteme eine interessante Möglichkeit zur Beeinflussung der Orientierung solcher Reaktionen darstellen, deren Grundlagen und Anwendbarkeit noch weiter untersucht werden müssen.

Tabelle Produktverteilung bei der Kupplung von Arendiazonium-Salzen mit 1-Naphthol in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen

org.Phase	Arendiazonium-Salz Arylrest	Produktverhältnis (%)		Gesamtausb. (%) an Azoverb.
		2-Arylazo-	4-Arylazo- -1-naphthol	
a Chloroform	C ₆ H ₅	83,5	16,6	42
b Trichloräthylen	C ₆ H ₅	87,5	12,5	38
c Toluol	C ₆ H ₅	89	11	12
d Dichlormethan	C ₆ H ₅	100	-	26
e Dichlormethan	4-CH ₃ C ₆ H ₄	100	-	38
f Dichlormethan	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	100	-	30
g Dichlormethan	4-ClC ₆ H ₄	22	77	58
h Dichlormethan	4-ClC ₆ H ₄	43	56	36
i Dichlormethan	C ₆ H ₅	19	81	66

Reaktionsbedingungen: a-g) Zu einer diazotierten Lösung der Anilinderivate (6 mmol) in verd. Salzsäure (25 ml) wurde die organische Lösung (30 ml) einer äquiv.Menge an 1-Naphthol zugegeben und 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Verteilung und Ausbeute an Reaktionsprodukt nach Trennung durch PSC an Kieselgel mit Chloroform/Benzol/Aceton (8:6:1) photometrisch bestimmt. Die Struktur der Reaktionsprodukte wurde durch Elementaranalyse und Schmelzpunktsbestimmung sichergestellt.

h) Ansatz (wie bei g) wurde nicht gerührt, sondern 24 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln stehengelassen.

i) Der wäßrigen Diazoniumsalzlösung wurden 50 Mol-% Nekal BX zugesetzt. Ansatz und Ausführung sonst wie bei d.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung der Untersuchungen.

Literatur

- 1) H.Zollinger, Azo and Diazo Chemistry, S.253, Interscience Publishers, New York, 1961.
- 2) K.-H.Schünbehütte in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.X/3, S.272, Thieme, Stuttgart 1965.
- 3) L.N.Ogoleva, Zh.Org.Khim. 1, 2083 (9165) [C.A.64, 12844h (1966)].

(Received in Germany 3 July 1979)