アゾカップリング反応について

真 鍋 修*

Azo Coupling Reaction.

Osamu MANABE*

I. ま え が き

芳香族ジアゾニウム塩とフェノール、ナフトール類、芳香族アミン類および活性メチレン基を有する化合物との作用によってアゾ化合物を作るアゾカップリング反応はアゾ染料製造の基本的反応で、19世紀の中頃 Griess が芳香族ジアゾ化合物の研究を行なって以来、理論的な面および特に製造的な面より多数の人々によって研究されてきた。しかしアゾカップリング反応の機構が明らかにされてきたのは、アゾカップリング反応もその一つに属する、芳香族親電子置換反応の反応理論が急速な発展をとげたのと同じく比較的最近のことである。カップリング反応の実際については染料化学の成書¹⁾に詳しく述べられているし、カップリング反応の理論およびその歴史については、この分野に精力的な研究を行なった Zollinger の有名な著書²⁾に詳しく述べられている。本稿では著者らが数年前より行なってきたアミノナフトールスルホン酸類のカップリング反応^{3~7)}および α -ナフトールのカップリング反応⁸⁾の研究を主にして、それと共に現在までに知られているカップリング反応の機構を述べることにする。

II. カップリング成分とジアゾ化合物の 真の反応形

カップリング反応の機構の解明は主として反応の動力学的研究に基いている。古く Goldschmidt ら^{9~13)}は簡単なジアゾニウム塩のフェノール、ジメチルアニリンおよびそれらの誘導体に対するカップリング速度を測定し、カップリング反応がジアゾ化合物とカップリング成分の二次反応であることを明らかにした。したがってその速度式は〔1〕式で表わされる。

$$d(Az)/dt = k_s(D)(C) \quad [1]$$

ただし、(Az): 生成したアゾ色素の濃度、 k_s : ジアゾ成分およびカップリング成分を全濃度で表わしたときのみかけの速度定数、(D): ジアゾ化合物の全濃度、(C): カップリング成分の全濃度。

しかしその後カップリング反応の速度が pH によって変化することが定性的に知られ、この酸度と反応速度との関係を定量的に取扱ったのは Conant と Peterson¹⁴⁾が最初である。彼らはナフトールスルホン酸類のカップリングの速度は pH 4.50 と 9.15 の範囲では OH^- 濃度に比例することを見出し、カップリング反応は未解離のナフトール (3) と、〔2〕式の平衡反応で生じたジアゾヒドロオキシド (2) との間で起るとした。

しかしその後 Wistar と Bartlett¹⁵⁾はこの機構のみがカップリング速度の pH 依存性を説明するものでないことを指摘した。すなわちジアゾ化合物の平衡以外にカップリング成分のフェノール類およびアミン類も反応系中で〔3〕、〔4〕式の酸塩基平衡にあり、 k_s の pH 依存性

はジアゾニウムイオンとフェノレートイオン (4) の間でカップリングの置換反応が起るとしても説明できる。カップリング成分がアミンのとき、たとえば 1-ナフチルアミン-8-スルホン酸 ($pK_a=5.03$) とジアゾベンゼンとの反応において、pH 4 までは pH が 1 単位上るごとに反応速度はほぼ 10 倍となるが pH 5 以上では pH を上昇しても反応は速くならないことより、アミンのカップリングでは置換段階そのものに入るのはアンモニウムイオン (5) ではなくて遊離アミン (6) であり、一方ジアゾ化合物の反応形はジアゾヒドロオキシドでなくてジア

* 大阪市立工業研究所 ()

* Osaka Municipal Technical Research Institute ()

として存在していると考えてよくそれぞれの濃度の pH による変化は〔9〕式を用いて求めることができる。

図 1 に Witter と Zollinger が測定したジアゾメタニル酸 ($(pK_1 + pK_2)/2 = 10.84$) の 2-ナフトール-6-スルホン酸 ($pK_a = 8.94$) へのカップリングの見かけの速度定数 (k_s) の pH による変化を示した。

pH 8 以下では $(pK_1 + pK_2)/2$ の値よりわかるようにジアゾ化合物のほとんどすべてが活性なジアゾニウムイオンの形として存在し、一方 2-ナフトール-6-スルホン酸の活性形のナフトレートイオンは pH が 1 単位低下するごとにその濃度が 1/10 に減ずるために $\log k_s$ は pH に対して傾斜 1 の直線となっている。しかし pH が 12 以上ではナフトールの pK_a の値よりわかるようにカップリング成分のほとんどすべては活性なナフトレートイオンとして存在するが、ジアゾ成分はそのほとんどすべてが不活性な *syn*-ジアゾテートイオンとして存在し、系中にわずかに存在する活性なジアゾニウムイオンの濃度は〔9〕式よりわかるように pH が 1 単位上昇するごとに 1/100 に減少するため、 $\log k_s$ は pH に対し -2 の傾斜の直線となる。この結果はアソカップリングのジアゾ成分とカップリング成分の反応形がジアゾニウムイオンとナフトレートイオンであることを示す典型的な例であるといえる。

III. カップリング反応の置換段階の機構

カップリング反応が芳香族のハロゲン化、ニトロ化、スルホン化およびアルキル化等の反応と同じ親電子置換反応に属し、そのときの親電子試薬がジアゾニウムイオンであることは前述のことより明らかである。しかしジアゾニウムイオンは他の親電子試薬 (たとえば $\text{Cl}^\oplus$, $\text{NO}_2^\oplus$, $\text{SO}_3^\oplus$ 等) に比べるとはるかに弱い試薬であることは、反応位置に対する選択性が大いこと (たとえば 2-ナフトールのアソカップリングは 1-位にのみ起るがニトロ化、スルホン化等の他の親電子置換反応では 1-位以外に 8-, 6-および 3-位にも起る), および通常のジアゾニウム塩は芳香核の電子密度を大にする置換基 (OH , NH_2 基) の存在によって置換位置が活性化されたときにのみカップリングすることができることからわかる。

芳香族親電子置換反応の $\text{S}_\text{E} 2$ 機構をカップリング反応に適用すると〔10〕および〔11〕式のように書き表わされる。

ここで σ complex と呼ばれる $\text{R-N}_2\text{-Ar}^\oplus\text{-H}$ はこの反応の不安定中間物で、その濃度はきわめて小さく、反応の初期と末期を除いた反応の経過中一定の濃度で存在するものである。(7) よりプロトンがとれる〔11〕の反応において、遊離のプロトン (水素原子核) は非常に活性でその寿命が極めて短いことより考えて、遊離したプロトンは系中の塩基 (B) と直ちに結合する、いいかえると塩基 (B) によって中間体 (7) よりプロトンが除去されて塩基の共役酸 ($\text{HB}^\oplus$) を生じると考えるのが合理的である。

〔10〕,〔11〕式に定常状態法を適用してこれを解くと〔12〕式が得られる。

$$\frac{d(\text{R-N}_2\text{-Ar})}{dt} = \frac{k_1 \frac{k_2}{k_{-1}} [\text{B}]}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} [\text{B}]} \times [\text{R-N}_2^\oplus][\text{Ar-H}] \cdots \cdots \text{〔12〕}$$

速度定数 k_2 の関係する〔11〕式の反応は、カップリング位置の炭素に結合した水素原子が塩基によってその結合を引き延され、炭素の方に結合電子対を残してプロトンとして脱離する段階であるから、その水素原子を重水素あるいは三重水素に置き換えると、C-H の結合エネルギーが増大するため速度定数 k_2 が小さくなる筈である。このような効果を一般に同位元素効果と呼ばれるが、理論的に計算された水素を重水素に置きかえたときの効果は $k_\text{H}/k_\text{D} = 5 \sim 8$ であるといわれている。

今〔12〕式でもし $(k_2/k_{-1}) \times [\text{B}]$ が 1 に比べて非常に大きいならば (この条件は $k_2[\text{B}]$ が k_{-1} に比して非常に大きい場合に満足される),〔12〕式は〔13〕式となり、反応速度は k_2 および $[\text{B}]$ に無関係となる。

$$d(\text{R-N}_2\text{-Ar})/dt = k_1 [\text{R-N}_2^\oplus][\text{Ar-H}] \cdots \cdots \text{〔13〕}$$

いいかえると、この条件下では反応は先に述べた同位元素効果も塩基触媒効果のいずれをも示さず、反応の律速段階はジアゾニウムイオンがカップリング成分のカップリング位置の炭素原子を攻撃して σ complex を生じる段階となる。通常のアソカップリング反応はこのような場合に属し、たとえば 1-ナフトール-4-スルホン酸 (NW 酸) の 2-位へのカップリング、つぎに述べる 1-ナフトールの 2-位へのカップリングおよび図 1 の例がこのような場合に属している。

これとは逆に $(k_2/k_{-1}) \times [\text{B}]$ が 1 に比べて非常に小さいならば (この条件は $k_2[\text{B}]$ に比し k_{-1} が非常に大きい場合に満足される),〔12〕式は〔14〕式のように近似される。

$$\frac{d(R-N_2-Ar)}{dt} = k_1 \frac{k_2}{k_{-1}} [Ar-H][R-N_2^+][B] \dots [14]$$

このような極限においては反応速度は理論値に近い同位元素効果を示すべきであるし反応速度は系中の塩基濃度に比例するはずである。このような極限にほぼ近い場合を Zollinger²⁰⁾ は 2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸 (G酸) の 1-位へのカップリングについて認めており、そのときの k_H/k_D は理論値に近い 6.55 であると報告している。 k_2 , k_{-1} および $[B]$ の各値は種々のカップリング成分, ジアゾ成分およびカップリングの反応条件によって変化するので, 上に述べた両極端の中間に位する多くの場合がある。たとえば 1-ナフトール-3-スルホン酸の 2-位へのカップリングでは $k_H/k_D=3.1$ という理論値より小さな同位元素効果を示し²¹⁾, このものの 2-位のカップリングより 4-位のカップリングの方がより大きな塩基触媒効果があることが報告されている^{22,23)}。このようにカップリング成分の違いまたはカップリング位置の差によって同位元素効果または塩基触媒効果が現われたり現われなかったりすることは, 置換反応の機構が [15] 式に示すような一段階の協奏機構によるものでなく, [10], [11] 式に示した二段階機構によることを

示すものといえる。

著者らも後に述べるように, J 酸, r 酸, H 酸の OH 基の *o*-位へのカップリング³⁻⁶⁾, および H 酸の NH₂ 基の *o*-位へのカップリング⁷⁾ さらにまた 1-ナフトールの 4-位へのカップリング⁸⁾ に対して塩基触媒効果があることを認めている。これらの結果を表 1 にまとめた。

表 1 同位元素効果および塩基触媒効果の認められるカップリング成分のカップリング位置

このほか動力学的な研究からの立証はないが, カップリングにおける塩基触媒効果が実際の製造に利用されていると考えられる二三の例がある。例えば Benzo Fast Blue 8 GL (8) の製造の第 2 カップリングすなわちジアゾ化したアミノアゾ体の 2-エトオキシ-1-ナフチルアミ

ン-6-スルホン酸へのカップリングは脱プロトン化に対する良好な塩基であると考えられるピリジンまたは 5-エチル-2-メチルピリジンのようなピリジン同族体の存在下に行なわれているし, Coprantine Violet BLL (9)

の製造では, テトラゾ化した 3,3'-ジヒドロオキシベンチジンの 2-ナフトール-6-スルホンアミドへのカップリングもピリジンの存在の下に行なわれている。これらのカップリング反応においてピリジンをを用いない場合はジアゾ化合物の分解が優先的に起る。

さらにまた最近の Sandoz 社の特許²⁴⁾によれば, たとえば (10) のような複雑なポリアゾ染料の製造において, カップリング反応を尿素の存在下で行なうことによって目的の染料を円滑に得ることができると述べられている。著者らもまた後に述べるように H-酸の NH₂ 側の

カップリングにおいて尿素が塩基触媒効果を有することを見出した²⁵⁾。しかし上記の Sandoz 社の特許に示されたような反応に対する尿素の作用は単なる塩基触媒効果のみでなく, 水に難溶なジアゾ化合物およびカップリング成分を溶解することによる反応促進に尿素が大きな役割を果たしているものと思われる。

表 1 に示したように塩基触媒効果および同位元素効果の認められるカップリング反応の反応位置はすべて, その位置の隣りの嵩高いスルホン基の存在またはペリ位の水素またはスルホン基の存在によって大きな立体障害を受ける位置であるといえる。このような位置へのカップリング反応の不安定中間物 ([10] 式の (7)) の構造を 1-ナフトール-3-スルホン酸の 2-位へのカップリングの場合について示せば (11) のように書き表わされる。

(11) のような構造は立体障害のない位置へのカップリングの σ complex にくらべて、嵩高いスルホン基とアリルアゾ基との間の立体的反発のために不安定であるために、〔10〕式の逆反応の速度定数 k_{-1} が大となる。その上カップリング位置のすぐ隣りのスルホン基上の負荷電の存在は、中間体 (11) よりのプロトンの除去を困難にするであろうし、スルホン基の立体障害は反応位置の水素原子への塩基 B の接近を困難とし、かつまた (9) が生成物のオルトオキシアゾ体となるためには、ナフタリン環の平面の外にあるアリルアゾ基をより立体障害を受けると考えられる同一平面上にもってこなければならず、このときの立体障害もまた〔11〕式の k_2 を小とするであろう。これらの諸因子のため k_2/k_{-1} が小さな値となり塩基触媒効果および同位元素効果が現われるものと思われる。

IV. α -ナフトールのカップリング反応

上述のようにアゾカップリング反応には反応が塩基によって接触される場合と接触されない場合の二つの場合がある。最近著者らが研究した α -ナフトールのカップリング反応⁸⁾は、そのカップリング位置によって塩基触媒効果のある場合と無い場合の二つを兼ねそなえた興味ある例であるのでつぎに少しくわし

く述べる。1-ナフトールにジアゾアニリンをカップリングさせると 4-アゾ色素を主として生成し、この他に 2-アゾ色素および 2,4-ビスアゾ色素を生成するが、これら

図 2 シアゾアニリンの α -ナフトールへのカップリングにおける 2-アゾ、4-アゾおよび 2,4-ビスアゾ色素の生成率の pH による変化の生成割合は pH および反応条件によって変化する。また〔16〕式に示したように 2,4-ビスアゾ色素は 4-アゾ色素のみより生成する。これは 4-アゾ色素の -OH 基の pK_a 値は α -ナフトールのそれよりも幾分小さいが、2-アゾ色素では分子内水素結合のため -OH 基の pK_a 値は非常に大となり pH 10 以下ではほとんどナフトレートイオン型にならないためと考えられる。

これらの 2-アゾ色素、4-アゾ色素および

表 2 反応条件と見かけの速度定数 (2°C)

No	pH	使用緩衝液の組成 (濃度は mol/l)	イオン強度 μ	k_s (l/mol·min)	
				2 体(k_2)	4 体(k_4)
1	2.9	AcOH 0.1931 AcONa 0.00625 KCl 0.2437	0.25	1.7×10^{-1}	1.7
2	3.4	AcOH 2.133 AcONa 0.133 KCl 0.1167	"	4.9×10^{-1}	9.2
3	4.1	AcOH 0.133 AcONa 0.0667 KCl 0.0667 ピリジン塩酸塩 0.1	"	2.8	8.9×10
4	4.2	AcOH 0.133 AcONa 0.0667 KCl 0.183	"	3.5	4.8×10
5	4.3	AcOH 0.133 AcONa 0.0667 KCl 0.433	0.50	3.2	4.6×10
6	5.0	AcOH 0.0667 AcONa 0.133 KCl 0.177	0.25	1.6	3.0×10^2
7	6.1	KH_2PO_4 0.163 Na_2HPO_4 0.0290	"	2.0×10^2	3.9×10^3
8	7.0	KH_2PO_4 0.0354 Na_2HPO_4 0.0714	"	"	"
9	8.0	KH_2PO_4 0.0051 Na_2HPO_4 0.0816	"	"	"
10	8.8	KH_2PO_4 0.0051 Na_2HPO_4 0.0816 ピリジン 0.1	"	"	"
11	9.4	$NaHCO_3$ 0.125 Na_2CO_3 0.047	"	"	"
12	10.0	$NaHCO_3$ 0.0464 Na_2CO_3 0.0679	"	"	"

2,4-ビスアゾ色素の生成速度および生成割合をつきのような方法でしらべた。ある pH の緩衝溶液に 1-ナフトールを溶解し、これに当モルのクロロベンゼンジアゾニウムの溶液を加え 2°C で一定時間かきまぜたのち濃塩酸を加えて反応を止め、生成色素をロ別し、色素の溶液の各波長の吸光度値、およびペーパークロマトグラフィーによる分離分析の結果より三種の色素の生成量を求めた。得られた結果より各色素の生成率と pH との関係を図 2 に、各実験の反応条件と [1] 式の反応速度式より求めた 4-体および 2-体色素の見かけの生成速度定数 (k_s) を表 2 に示した。

図 2 に見られるように、pH が大になると 2 体色素は減少し 4 体と 2,4-ビス体色素が増加する傾向がある。pH が 8 以上になると 2,4-ビス体色素が急激に増加し、それに応じて 4 体色素が減少するのは、2,4-ビス体色素になる 4 体色素は pH 8 以下ではほとんど不溶であるが、pH が 8 以上ではその溶解度が急激に増大するためである。

図 2 で○で示した点は 4 体とそれが変化してできた 2,4-ビス体の生成割合の合計を示した。この値は pH の増大と共に大となっているが、pH 8.5 以上ではほとんど一定値となっている。また pH 4 付近でピリジンを加えたときは 4 体の生成割合を増加し 2 体の生成割合を減少するが、pH 8.8 でのピリジンの添加はほとんどそのような効果を示さなかった。また pH 3.4 において緩衝溶液中の酢酸ナトリウムの増加もピリジン添加と同じような効果を示した。表 2 の No 4 と 5 の比較よりわかるように系のイオン強度の変化は、この反応がジアゾニウムイオンとナフトレートイオンの反応、すなわち異符

号のイオン間の反応であることから予想されるように小さな負の塩効果があることを示している。

表 2 の k_2 および k_4 のそれぞれの対数値 ($\log k_s$) と pH との関係をみたものが図 3 である。

2 体の見かけの生成速度定数の対数値 ($\log k_2$) と pH との間にはきれいな直線関係がなりたち、その直線の傾斜は丁度 45 となっている。これは先の図 1 の関係と全く同じである。系にピリジンを添加したときも、緩衝液の酢酸ソーダの濃度を大としたときも反応速度には全く影響を受けず、これらの点もこの直線上にきれいに乗っている。これらのことは 1-ナフトールの 2 位へのカノプリングはピリジン、酢酸イオンのような塩基によって接触されず、その反応の律速段階はジアゾニウムイオンとナフトレートイオンが反応して σ complex を生成する段階であることを示している。

しかし一方 4 体色素のみかけの生成速度定数の対数値 ($\log k_4$) と pH との関係は 2 体のときほどきれいな直線とはならない。すなわち pH 3.4 の酢酸イオンの濃度を大としたとき、ピリジンを添加した場合および pH 6.1 の点が直線関係よりはずれている。これ以外の点を結んだ直線の傾斜は 45 より大となっている。(図中の破線は傾斜 45 の直線を示す) ピリジンを添加あるいは緩衝剤の酢酸イオンの濃度を増大したときは、同一の pH におけるピリジンを添加しない場合または酢酸イオンの濃度の小さい場合に比べて、それぞれ反応速度がかなり大となっている。このことは 4 位へのカノプリングは 2 位へのそれとは異なり、ピリジン、酢酸イオンのような塩基の触媒効果を受ける先の塩基触媒機構に属することを示している。図 3 の $\log k_s$ の pH に対する直線の傾斜が 45°C より大であるのは $\text{OH}^\ominus$ の塩基触媒効果によるとも解釈されるが、もしそうであるならば pH 6.1 の点もこの直線上に乗ってもよさそうであるし、このことがさらにはっきりと認められるのは図 2 で 4 体および 2 体の生成割合の pH による変化を示す曲線が pH 5 と 6 の間で不連続になっていることである。すなわち単に $\text{OH}^\ominus$ の触媒効果のみによって 4 体および 2 体の生成割合の pH による変化が左右されるのであれば、このような不連続を生ずべきでない。反応系中には σ complex よりプロトンを引き抜きうる塩基としては $\text{OH}^\ominus$ 以外に水分子および緩衝剤に用いた緩衝剤イオン(たとえば酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液では酢酸イオン $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$)があり、酸性側の条件では $\text{OH}^\ominus$ の濃度はきわめて小さいためそれによる触媒効果はほとんどないと考えてもよさそうであるし、 $\text{OH}^\ominus$ 濃度と比べると緩衝剤イオンおよび水分子の濃度はきわめて大きく、これ

図 3 2-アゾ、4-アゾ色素生成の速度定数 (k_s) と pH の関係

が触媒となる塩基の主役であると考えられる。このことは図3で同じ酢酸イオン(酢酸ナトリウム)濃度の pH 3.4 と 5.0 の二点を結んだ直線(破線)が丁度 45 の傾斜になること、および図2に示すように両者の4体および2体の生成割合が全く同じになることから証明される。このことより図3の直線の傾斜が 45°C より大となったのは pH が大になるほど系中の酢酸イオンの濃度が大なることに起因していると解釈される。図2で pH 5 と 6 の間が不連続であるのはここで酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液がリン酸塩緩衝液にかわり、それぞれの緩衝剤イオンの塩基としてプロトンを取る能力に差があるためと解釈される。2体および4体+2,4-ビス体の生成割合が pH 8.5 以上ではほとんど変化せず、ピリジンを加えても pH 4 で示されたような効果が 8.8 では認められないのは、このような比較的高い pH の条件下では緩衝剤イオンと $\text{OH}^\ominus$ の塩基触媒作用が大きく、〔12〕式で $k_2[\text{B}]$ が k_{-1} に比してかなり大となり、塩基触媒効果がほとんど現れない〔13〕式の数式で示される状態に近くなったものと考えられる。

α -ナフトールのカップリング反応では塩基触媒効果が2-位のカップリングではなく、4-位のカップリングに存在することがわかったが、水溶液中での反応で触媒の塩基として最も大きな役割を果しているのは多量に存在する水分子であることは明らかである。したがって反応媒体が水より塩基としての能力の小さい媒体に変わると2-位のカップリング速度に比べて4-位のカップリング速度が大きく低下し2体の生成割合が大になるであろうと考えられるが、つぎの観察はこの考えをよく支持している。すなわち Bamberger^{25,26)} は *p*-ニトロジアゾベンゼンの α -ナフトールへのカップリングにおいて、2-体色素の収率は 85% アルコール中で酢酸ナトリウムの存在で行なうと 22% に、ベンゼン溶液中では 90% に増加することを見出している。

ジアゾ化合物の差異によっても2-体/4-体比が影響を受けることは α -ナフトールのカップリングについては詳細な研究はないが、1,3-および1,5-ナフトールスルホン酸のカップリングについて Gattermann ら^{27,28)} によって比較的くわしく研究された。彼らは2,4-ジニトロジアゾベンゼンのようなカップリング力の大きいジアゾ化合物は1-ナフトール-3-スルホン酸の4-位にのみカップリングするが、*p*-クロルジアゾベンゼンおよびそれよりカップリング力の弱いジアゾ化合物はほとんど2-位にカップリングし、モノニトロジアゾベンゼン類は両異性体を与えることを示した。1-ナフトール-5-スルホン酸では4-位へのカップリングの傾向が3-スルホン

酸のときより大きい。

カップリング力の弱いジアゾ化合物の2-位の優先的な攻撃は α -ジアゾフェノール類の α -ナフトールへのカップリングにおいても見られる。すなわちいわゆるジアゾ-1,2,4 酸類の α -ナフトールへのカップリングによって得られる Eriochrome Black A (12) は Fierz-David²⁹⁾

³⁰⁾によれば2-と4-異性体の混合物であるといわれて Eriochrome Black T (13) はほとんど2-異性体のみよなりといわれている。

このようなジアゾ成分のカップリング力の差異による2-体/4-体比の変化は、カップリング反応の中間体 σ -complex の反応位置に結合した水素原子のプロトンとしてのとれ易さがジアゾ成分の置換基によって影響されるすなわち〔12〕式の k_2 が影響されるためと考えられる。ジアゾ成分が電気陰性基を持ちジアゾ化合物のカップリング力が大なる場合には σ complex よりの水素がプロトンとして脱離し易くなる (k_2 が大となる) であろうし、逆に陽性基を持つカップリング力の弱いジアゾ化合物では困難 (k_2 が小となる) であろう。したがってカップリング力の大きなジアゾ成分ほど塩基触媒効果が小となり、その極限では4-位のカップリングも塩基触媒効果のない〔13〕式の数式で表わされる状態となり、そのときの2-体/4-体比はそれぞれの k_1 (σ complex を生ずる速度) の比で定まり、電子密度のより大きな4-位へのカップリングが優先するであろう。またカップリング力の弱いジアゾ成分では4-位のカップリングに対する塩基触媒効果が大きくなり極限では〔14〕式で表わされるようになり、塩基触媒効果のない2-位のカップリングの速度の方が4-位の速度より大となり2-位のカップリングが優先するものと考えられる。これらの関係を明らかにするための詳細な研究が期待される。

V. アミノナフトールスルホン酸類のカップリング

アミノナフトールスルホン酸類特にJ酸(6-アミノ-1-

ナフトール-3-スルホン酸) r 酸(7-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸)およびH酸(8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸)は直接、酸性および反応性アゾ染料の重要な二官能性のカップリング成分であり、これらに対するアゾカップリング反応は染料製造の実際の見地より多くの研究が行われてきたが、動力学的研究はそれらのカップリング速度が非常に速く、とくにアルカリ側では実測できないほどであること、さらにNH₂側とOH側のカップリングが同時におこり種々の異性体染料が生成すること等の理由のためにほとんど行なわれていない。著者ら³⁻⁵⁾はNW酸(1-ナフトール-4-スルホン酸)とこれらのアミノナフトールスルホン酸との競争カップリングを行ない、生成した色素をペーパークロマトグラフィーによってそれぞれ分離定量することにより、どのような色素が生成しているかを知るとともに、アミノナフトールスルホン酸の各カップリング位置におけるカップリング速度をNW酸のそれに対する相対速度として求めた。得られた結果をつぎに述べる。

1. カップリングにより生成した色素 ジアゾ- p -トルイジンおよびジアゾ- p -クロルアニリンをジアゾ成分としてNW酸とアミノナフトールスルホン酸との競争カップリングにより、NW酸よりの色素(14)以外にそれぞれつぎのような色素の生成が認められた。

i) J酸のとき。

ii) r 酸のとき。

iii) H酸のとき。

OH側およびNH₂側の正常カップリングによるモノアゾ色素(15), (16), (18), (19), (23) および(24) 以外にJ酸およびH酸のときはジスアゾ色素(17) および(25)の生成が認められたが, r 酸のときにはこの型のジスアゾ色素の生成は全く認められなかった。(17)の型のジスアゾ色素はモノアゾ色素(16)より生成することが確かめられたから, r 酸のときにジスアゾ色素が全く生成しないのは、モノアゾ色素(19)がその構造式に示したような分子内水素結合によってOHの解離がさまたげられるためと解される。 r 酸の場合には正常カップリングのモノアゾ色素以外に少量ながら r 酸が r 酸にカップリングした色素,(20), (21) および(22)の生成がとくに酸性側の反応において認められた。これらの色素の生成は〔18〕式に示したジアゾ交換反応によって生じたジアゾ r 酸が r 酸にカップリングしたものと考えられる。

このようなジアゾ交換反応が γ 酸のときにのみ認められることは、後の反応速度の測定結果よりわかるように、 γ 酸のアミノ側およびOH側のカップリング速度がJ酸およびH酸に比べるとかなり小さいため系中のジアゾアミノ体の寿命が比較的長いことによるものと考えられる。ジアゾ成分による色素(20)の生成割合の違いをみると表3のようである。

表3 pH 4.5 における色素(20)の生成割合

ジアゾ成分	pH	(20)の生成割合(%)
ナフトリジン	4.51	1.92
ナフトクロロアニリン	4.54	1.18
アニリン-2-スルホン酸	4.57	0.48

ジアゾ化合物の置換基が陰性基であるほど色素(20)の生成が減少しており、これはジアゾアミノ体(26)の(27)への反応でXが陽性基であるほどベンゼン環に直結した窒素原子にプロトンが結合したジアゾアミノ体(27)の安定性が増すためと考えられる。

2. カップリングの相対速度 相対速度を求めるための反応条件はジアゾ化合物に対して大過剰のアミノナフトールスルホン酸とそれと等モルのNW酸を用いてカップリングを行っているから、生成したアゾ色素のNW酸よりの色素(14)に対する生成比はそれぞれのみかけの反応速度定数の比を表わすことになる。たとえばJ酸のとき

$$\frac{[\text{J酸からの色素}]}{[\text{NW酸からの色素}]} = \frac{k'_J}{k'_{\text{NW}}} \quad \text{.....[19]}$$

色素(15)および色素(16)の生成の見かけの速度定数をそれぞれ k'_{OH} , k'_{NH_2} で表わすとそれぞれの比速度は[20], [21]式で表わされる。

$$\frac{k'_{\text{OH}}}{k'_{\text{NW}}} = \frac{(15)の生成量}{(14)の生成量} \quad \text{.....[20]}$$

$$\frac{k'_{\text{NH}_2}}{k'_{\text{NW}}} = \frac{(16)の生成量 + (17)の生成量}{(14)の生成量} \quad \text{.....[21]}$$

ジアゾ色素(17)は(16)からのみ生成するから[21]式が与えられる。

先に述べたようにナフトール類およびナフトルアミン類のアゾカップリングの反応種はジアゾニウムイオンとナフトレートイオン($\text{RO}^\ominus$)または遊離アミン(RNH_2)であるから、その反応速度式はそれぞれ[22], [23]式で表わされる。

$$v = k[\text{ArN}_2^\oplus][\text{RO}^\ominus] \quad \text{.....[22]}$$

$$v = k[\text{ArN}_2^\oplus][\text{R-NH}_2] \quad \text{.....[23]}$$

J酸は[24]式の酸塩基平衡にありその pK 値をNW酸および γ 酸, H酸の値と共に表4に示した。

表4 NW酸, J酸, γ 酸およびH酸の酸度定数 (0°C, $\mu=0.27$)

	K_{OH}	K_{NH_2}
NW酸	8.28	—
J酸	8.70	4.18
γ 酸	9.18	4.22
H酸	8.73	4.11

表4の各 pK 値を用いて各pHにおけるカップリングの反応種、すなわちNW酸のナフトレートイオン($\text{NW}^\ominus$)および[24]式のJおよびJ⁻の濃度をそれぞれ求めることができ、それを用いて[22], [23]式で示されるpHに依存しない真の反応速度定数比を求めることができる。

J酸のOH側のカップリングについては真のカップリング速度比 $k_{\text{OH}}/k_{\text{NW}}$ は見かけの速度比 $k'_{\text{OH}}/k'_{\text{NW}}$ と[25]式の関係にある。

$$\frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{NW}}} = \frac{k'_{\text{OH}}}{k'_{\text{NW}}} \cdot \frac{[\text{NW}^\ominus]}{[\text{NW}]_{\text{全}}} \cdot \frac{[\text{J}]_{\text{全}}}{[\text{J}]} \quad \text{.....[25]}$$

[NW]_全および[J]_全はそれぞれNW酸およびJ酸の全濃度を示す。

J酸のNH₂側のカップリングに対してはJとJ⁻の2種の反応種があり、それぞれの真の反応速度定数を k_{NH_2-1} , k_{NH_2-2} とすると実験より求められる見かけの反応速度比 $k'_{\text{NH}_2}/k'_{\text{NW}}$ と[26]式の関係が成立する。

$$\begin{aligned} \frac{k_{\text{NH}_2-1}}{k_{\text{NW}}} \cdot \frac{[\text{J}]}{[\text{J}]_{\text{全}}} + \frac{k_{\text{NH}_2-2}}{k_{\text{NW}}} \cdot \frac{[\text{J}^\ominus]}{[\text{J}]_{\text{全}}} \\ = \frac{k'_{\text{NH}_2}}{k'_{\text{NW}}} \cdot \frac{[\text{NW}^\ominus]}{[\text{NW}]_{\text{全}}} \quad \text{.....[26]} \end{aligned}$$

ここで仮に $k_{\text{NH}_2-1} = k_{\text{NH}_2-2} = k_{\text{NH}_2}$ とすれば

$$\frac{k_{\text{NH}_2}}{k_{\text{NW}}} = \frac{k'_{\text{NH}_2}}{k'_{\text{NW}}} \cdot \frac{[\text{NW}^\ominus]}{[\text{NW}]_{\text{全}}} \cdot \frac{[\text{J}]_{\text{全}}}{([\text{J}] + [\text{J}^\ominus])} \quad \text{.....[27]}$$

となる。表5~7にこのようにして求めたみかけ、真の速度定数比を示した。

表 5 J 酸のカップリングの見かけおよび真の反応速度比 (0°C, $\mu=0.27$)

No. ^{a)}	pH	k'_{OH}/k'_{NW}	k_{OH}/k_{NW}	k'_{NH_2}/k'_{NW}	k_{NH_2}/k_{NW}	
T-1	5.54	32.6	88.8	32.6	0.0616	k_{NH_2-1}/k_{NW}
T-2	6.84	34.9	86.3	1.50	0.0504	0.05 ± 0.01
T-3	7.80	36.9	82.2	0.449	0.0775	k_{NH_2-2}/k_{NW}
T-4	9.07	46.4	57.2	0.302	0.260	0.3 ± 0.1
C-1	5.58	80.9	213	23.9	0.0496	k_{NH_2-1}/k_{NW}
C-2	6.83	81.3	210	1.51	0.0517	0.05 ± 0.01
C-3	7.70	56.3	127	0.315	0.0656	k_{NH_2-2}/k_{NW}
C-4	9.13	19.3	23.2	—	—	0.25 ± 0.1

a) Tはジアゾ成分が *p*-トルイジン, Cは *p*-クロロアニリンの場合を示す。表 6 γ 酸のカップリングの見かけおよび真の速度比

No.	pH	k'_{OH}/k'_{NW}	k_{OH}/k_{NW}	k'_{NH_2}/k'_{NW}	k_{NH_2}/k_{NW}	
T-1	4.51	1.92	23.1	5.58	0.00144	k_{NH_2-1}/k_{NW}
T-2	5.58	3.10	25.7	1.06	0.00220	$(2.0 \pm 1.0) \times 10^{-8}$
T-3	6.80	3.31	25.7	0.0651	0.00209	k_{NH_2-2}/k_{NW}
T-4	7.52	4.04	27.5	0.0258	0.00420	$(1.0 \pm 1.0) \times 10^{-1}$
T-5	8.90	11.2	27.2	—	—	
C-1	4.54	5.36	63.0	17.2	0.00463	k_{NH_2-1}/k_{NW}
C-2	5.53	7.46	62.1	4.22	0.00786	$(6.0 \pm 3.0) \times 10^{-8}$
C-3	7.02	8.55	65.0	0.214	0.0111	k_{NH_2-2}/k_{NW}
C-4	7.60	9.20	61.9	0.200	0.0346	$(9.0 \pm 3.0) \times 10^{-1}$
C-5	9.10	19.0	36.2	—	—	

表 7 H酸のカップリングの見かけおよび真の速度比

No.	pH	k'_{OH}/k'_{NW}	k_{OH}/k_{NW}	k'_{NH_2}/k'_{NW}	k_{NH_2}/k_{NW}	
T-1	4.61	22.0	81.6	6.4	0.0014	k_{NH_2-1}/k_{NW}
T-2	5.62	25.3	73.6	3.0	0.0065	$0.15(\pm 0.15)$
T-3	6.80	28.3	78.3	2.9	0.093	k_{NH_2-2}/k_{NW}
T-4	7.50	34.6	88.5	1.6	0.23	$2.0(\pm 2.0)$
T-5	8.75	99.5	147	6.4	4.8	
C-1	4.56	307	1170	79	0.02	k_{NH_2-1}/k_{NW}
C-2	5.55	302	880	39	0.07	$0.35(\pm 0.35)$
C-3	6.80	177	490	22	0.7	k_{NH_2-2}/k_{NW}
C-4	7.47	96.0	252	7.7	1.0	$30(\pm 30)$
C-5	8.74	96.5	142	12	9.0	

表 5~7 の 6 列に見られるように〔27〕式より求めた k_{NH_2}/k_{NW} はいずれの場合にも pH の上昇と共に増大している。これは $k_{NH_2-1}=k_{NH_2-2}$ としたためであり、予想されるように $k_{NH_2-1}<k_{NH_2-2}$ とすれば容易に説明できる。

〔26〕および〔27〕式より

$$\frac{k_{NH_2-1}}{k_{NW}} \cdot \frac{[J]}{[J]_{全}} + \frac{k_{NH_2-2}}{k_{NW}} \cdot \frac{[J^{\ominus}]}{[J]_{全}} = \frac{k_{NH_2}}{k_{NW}} \cdot \frac{[J] + [J^{\ominus}]}{[J]_{全}} \dots\dots\dots [28]$$

となるから、6 列の各データーを〔28〕式に入れ数値計算して得られた k_{NH_2-1}/k_{NW} および k_{NH_2-2}/k_{NW} の近似値をそれぞれの表の最後の列に示した。

OH 側のカップリングの真の反応速度比 k_{OH}/k_{NW} は pH によって変化すべきでないにもかかわらず、上の結果に示したように、特にジアゾ-*p*-クロロアニリンの場合に pH が大きになると大きく減少することがわかる。

NW 酸へのカップリングは先にも述べたように同位元素効果および塩基触媒効果のない正常なカップリング反応であることが明らかにされており、J 酸の OH 側

のカップリングには塩基触媒効果のあることが pH 6.8 のカップリング速度の測定⁹⁾より明らかとなった。したがって k_{OH}/k_{NW} の pH による変化は k_{OH} に塩基触媒効果があるためではないかと思われるが、単にそうであるならば、先の 1-ナフトールの 4-位へのカップリングにおいて見られたように pH の上昇と共に k_{OH} は大になるべきで上の結果の逆となる。したがって先の〔10〕,〔11〕式に示した単純な塩基触媒機構に加えて、つぎの〔29〕～〔31〕式の示したような酸触媒機構を加えた酸塩基触媒機構を考えればこれらの現象を説明できると考えている。

すなわちジアゾニウムイオンがナフトレートイオンを攻撃して生じた σ complex (28) にプロトンが付加してその共役酸 (29) あるいは (30) を生成する。(29) あるいは (30) のいずれにおいてもプロトン化した水素とアゾの β 窒素あるいはナフトールのキノン 酸素 との間に弱い分子内水素結合を生じるであろう。この水素結合は水素結合によって生じるキレート環が同一平面上にないため比較的弱い水素結合であると考えられる。この第2段のプロトン化の反応およびその逆反応は単なるプロトン移動反応であるからきわめて速い反応であると考えられる。最後の段階の (29) または (30) に塩基 B が作用して脱プロトン化して *o*-ヒドロキシアゾ型または *o*-キノンヒドラゾン型の色素を生成する反応 ([31] 式) は、中間物 (28) が (29) または (30) のようにプロトン化を受けたために、隣接スルホン基の負荷電による脱プロトン化を困難にする作用が緩和されるし、また (29) ま

たは (30) の弱い分子内水素結合が (31) または (32) のようにキレート環が同一平面上にある強い分子内水素結合に変わることによる水素結合力が、この段階の反応の活性化フリーエネルギーを低下させるため、プロトン化を受けない (28) に直接塩基が働いて脱プロトン化を起すよりも [30], [31] 式の経路の方がより低いポテンシャルの山を越せばよいことになり、場合によっては [30], [31] 式の経路が単なる塩基触媒効果の経路 ([11] 式) より優先するものと考えられる。この [29], [30] および [31] の反応機構には水素イオンの触媒効果と塩基触媒効果の両方が存在するわけで、これによって pH の上昇による真の反応速度定数の低下を説明することができた。

〔11〕式の単純な塩基触媒の機構と〔30〕、〔31〕式の酸塩基触媒の機構のいずれの経路が優先するかは、(29) または (30) が系中にどの程度存在するか、すなわち (28) の塩基性、〔31〕式の k_3 と〔11〕式の k_2 の大きさの差および系中に存在する塩基の種類とその濃度などによって定まると考えられる。これらの因子はジアゾ成分およびカノプリング成分および使用緩衝剤などによって変化するため非常に複雑で簡単に論議することはできないが、表 5~7 で、 k_{OH}/k_{NW} が pH の上昇によって低下する場合の他に、ジアゾ-*p*-トルイジンの r 酸へのカップリングにおけるように pH の上昇によってほとんど変化しない場合、逆にジアゾ-*p*-トルイジンの H 酸へのカノプリングの場合にみられるように幾分大きくなる場合もあるのは上の理由によるものと思われる。

3. H酸の酸性カップリング H酸のNH₂ 側の酸性カップリングは Naphthol Blue Black 型 (33) の酸性染料および Direct Deep Black EX(34) 系の直接染料製造の第一カップリングの行程として行なわれているが、

表7よりわかるようにH酸の pH 4.6 における $k'_{\text{NH}_2}/k'_{\text{OH}}$ はジアゾ-*p*-トルイジンで 0.29, ジアゾ-*p*-クロルアニリンで 0.26 と J 酸, r 酸と比べると非常に小さく, NH_2 側への優先的なカノプリングを行なうにはH酸の溶解度が非常に小さくかつカノプリング速度も非常に遅い強酸性下でカノプリングを行なう必要があり, 長時間のカノプリングにともなうジアゾ化合物の分解およ

び生産性の低下等工業的かなりの問題点が残されている。

著者ら⁷⁾はH酸の大部分が溶解していない条件下におけるジアゾ-カ-ニトロアニリンのH酸の酸性カップリングに対する種々の添加剤の影響をしらべてみた。その結果を図4に示した。図4よりわかるように、D.M.F,

図4 不均一系におけるH酸のジアゾ-カ-ニトロアニリンとの酸性カップリングに対する添加剤の効果

図5 H酸モノカリウムの溶解度に対する添加剤の効果

DMSO, HCOOH, キシレンスルホン酸, CH_3COOH , H_3PO_4 はその添加によって反応率の増大が認められた。しかし図5に示したように、これらの添加剤はすべてH酸の溶解度を増大するから、これらの添加によるカップリングの反応率の増大の主因はH酸の溶解度の増大によるものといえる。しかしこれのみが原因のすべてでないことは溶解度の増大と反応率の増大が平行していない

ことからわかる。そこでこれらの添加物が、H酸が完全に溶解した均一系での反応においても反応速度の増大に役立つかどうかをしらべるために均一系での反応速度を測定した結果を図6に示した。図6の直線は添加剤

図6 H酸のジアゾ-カ-ニトロアニリンとの酸性カップリングのみかけの反応速度定数 (k_s) に対する添加剤の効果

を加えずに、HClの使用量のみを変化したときの $\log k_s$ の pH に対する変化を示したものでほぼ傾斜 45 の直線となっている。この図で添加剤を加えたときの点はすべて一定 pH (1N HCl 10 ml 使用) の溶液に加えたものであるが、添加剤によりかなり pH が移動する。すなわち尿素、DMF、アセトンは pH を上昇し、酢酸、ギ酸は pH を低下させる。したがってこれらの物質を添加したときの点が無添加のときの直線よりかなり上にあるものは、H酸の酸性カップリングを促進する触媒作用を有するといえるが、そのような顕著な触媒作用を有するものは尿素のみで、他の物質は触媒作用があってもその効果は非常に小さいことがわかる。したがって不均一系下の反応で反応率を大にすることが認められた添加物の中で尿素以外のものは、それらがカップリング反応自体を接触しているのではなくて、H酸の溶解度および溶解速度を増す効果および DMF のときにはその添加による反応系の pH 上昇も反応率の向上に役立ったものと解された。

尿素の触媒効果と同じ pH における無添加のときの反応速度定数 (k_0) と比較してみると表8のようになる。

表8 尿素の触媒効果

pH	添加尿素量 (%)	$k_{\text{NH}_2\text{CONH}_2}$	k_0	$k_{\text{NH}_2\text{CONH}_2}/k_0$
1.30	2	4.91×10^{-5}	4.21×10^{-5}	1.17
1.34	5	10.9×10^{-5}	4.52×10^{-5}	2.42
1.31	10	11.5×10^{-5}	4.31×10^{-5}	2.66
1.63	10	28.5×10^{-5}	7.58×10^{-5}	3.75

表 8 より尿素の触媒効果は同一の pH では尿素の添加量に応じて大となり、また同一添加量では反応系の pH が大なる程その触媒効果が大きいことがわかる。このことは尿素は反応系中で次式の酸塩基平衡にあり、反応を

接触すると考えられるプロトン化されていない尿素の濃度が pH が大になるほど大きくなることより理解できる。
(昭和 43 年 9 月 30 日受理)

文 献

- 1) 細田豊, “染料化学” 技報堂 (1957)
K. Veukataaraman, “*The Chemistry of Synthetic Dyes*” 1952; H. EFierz-David, L. Blangey “*Grundlegende Operationen der Farbenchemie*” 1938
- 2) H. Zollinger, “*Azo and Diazo Chemistry. Aliphatic and Aromatic Compounds*” Interscience Publishers, Inc. New York, 1961
- 3) 池田, 真鍋, 桧山, 工化 **70** 319 (1967)
- 4) 池田, 真鍋, 桧山, 工化 **70** 323 (1967)
- 5) 池田, 真鍋, 桧山, 工化 **70** 327 (1967)
- 6) 池田, 真鍋, 桧山, 工化 **71** 522 (1968)
- 7) 大塚, 真鍋, 桧山, 日本化学会第 20 年会, 1967 予稿集 IV. p. 497
- 8) 岸本, 平島, 真鍋, 桧山, 工化 **71** 1195 (1968)
- 9) H. Goldschmidt, A. Merz, *Ber.* **30** 670 (1897)
- 10) H. Goldschmidt, F. Buss, *Ber.* **30** 2075 (1897)
- 11) H. Goldschmidt, E. Bürkle, *Ber.* **32** 355 (1899)
- 12) H. Goldschmidt, G. Keppler, *Ber.* **33** 893 (1900)
- 13) H. Goldschmidt, H. Keller, *Ber.* **35** 3534 (1902)
- 14) J.B. Conant, W.D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 1220 (1930)
- 15) R. Wister, P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 413 (1941)
- 16) R. Pütter, *Angew. Chem.* **63** 188 (1951)
- 17) Z.J. Allan, *Coll. Czech. Chem. Com.* **16~17** 620 (1952); H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **36** 1070 (1953)
- 18) H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **36** 1723 (1953)
- 19) C. Witter, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **37** 1954 (1954)
- 20) H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **38** 1597 (1955)
- 21) R. Ernst, O.A. Stamm, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **41** 2274 (1954)
- 22) O.A. Stamm, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **40** 1105 (1957)
- 23) O.A. Stamm, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **40** 1955 (1957)
- 24) Sandoz A.G. 日特公 昭 42-5865 (1967)
- 25) E. Bamberger, *Ber.* **28** 837 (1895)
- 26) E. Bamberger, F. Meimberg, *Ber.* **28** 1887 (1895)
- 27) L. Gattermann, H. Liebermann, *Ann.* **393** 198 (1912)
- 28) L. Gattermann, H. Schulze, *Ber.* **30** 50 (1897)
- 29) H.E. Fierz-David, *Z. angew. Chem.* **49** 24 (1936)
- 30) H.E. Fierz-David, H. Brüttsch, *Helv. Chim. Acta* **4** 380 (1921)